UNTERSUCHUNGEN AN STATIONÄREN WACHSTUMSFORMEN VON KRISTALLEN IN WÄSSRIGEN LÖSUNGEN VON $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$ und NH_4Cl

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

Hans-Hermann Reimer
aus Barkhausen

Göttingen 1974

UNTERSUCHUNGEN AN STATIONÄREN WACHSTUMSFORMEN VON KRISTALLEN IN WÄSSRIGEN LÖSUNGEN VON $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$ und NH_4Cl

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

Hans-Hermann Reimer
aus Barkhausen

Göttingen 1974

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

D 7

Referent: Prof. Dr. M. Kahlweit

Korreferent: Prof. Dr. H.Gg. Wagner

Tag der mündlichen Prüfung: 2.5.1974

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. M. Kahlweit von April 1971 bis Januar 1974 im Max-Planck-Institut für biophysikalische Chemie in Göttingen ausgeführt.

Herrn Prof. Dr. M. Kahlweit bin ich für die Anregung und fortwährende Unterstützung dieser Arbeit zu Dank verpflichtet.

Herrn Dr. S.-K. Chan danke ich für hilfreiche Diskussionen und ebenso Herrn D. Luckmann für die Hilfe bei einigen Meßreihen.

INHALTSVERZEICHNIS

		Seite
I.	Einleitung	1
II.	Stationäre Wachstumsformen	15
	A. Ammoniumoxalat-Kristalle in wäßrigen Lösungen	15
	B. Ammoniumchlorid-Kristalle in wäßrigen Lösungen	36
III.	Ammoniumchlorid-Dendriten bei sehr kleinen Übersättigungen	55
IV.	Der Einfluß von Fremdstoffen auf Ammoniumchlorid	66
	A. Der Einfluß von $FeCl_3$	67
	B. Der Einfluß von Biuret, $ThCl_4$, $AlCl_3$, $LaCl_3$ und LiCl	70
	C. Der Einfluß von Biuret auf die Entwicklung von kugelförmigen Ausgangskristallen	72
V.	Zusammenfassung	74
VI.	Literatur	76

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41534921_0055

I. EINLEITUNG

Bei der Diskussion von Kristallformen unterscheidet man zwischen Gleichgewichts- und (stationären) Wachstumsformen. Die Gleichgewichtsform eines Kristalls wird von der thermodynamischen Gleichgewichtsbedingung abgeleitet, nach der die freie Energie F eines geschlossenen Systems bei konstanter Temperatur T und konstantem Gesamtvolumen V im vollständigen Gleichgewicht ein Minimum besitzt. Angewandt auf das Gleichgewicht zwischen einem Kristall und der umgebenden Mutterphase,ergibt sich daraus für die Gleichgewichtsform des Kristalls die Bedingung

$$\delta \sum (A_i^{eq} \cdot \sigma_i)_{T,V} = 0 \qquad (I,1)$$

Darin bezeichnet A_i^{eq} die Größe der i-ten Gleichgewichtsfläche und σ_i die zugehörige Grenzflächenspannung. Diese Formulierung gilt jedoch nur für hinreichend große Kristalle, bei denen die Beiträge der Ecken und Kanten zur freien Energie vernachlässigt werden dürfen.

Die Lösung der Gl.(I,1) ist bekanntlich die WULFFsche Regel

$$\sigma_i/h_i = \text{konst.} \qquad (I,2)$$

Darin bezeichnet h_i die Zentraldistanz der i-ten Gleichgewichtsfläche.

Es ist nun vorgeschlagen worden, auch die stationäre Wachstumsform mit Hilfe von Gl.(I,1) zu beschreiben [1]. Eine solche Beschreibung ist jedoch schon aus theoretischen Gründen nicht zulässig, da es sich beim Kristallwachstum um einen irreversiblen Vorgang handelt, auf den die Gleichgewichtsbedingungen der Thermodynamik nicht angewendet werden dürfen. Eine Ausnahme bilden Wachstumsversuche bei sehr niedrigen Übersättigungen, bei denen sich die freie Energie und auch die Grenzflächenspannung praktisch nicht von ihren Werten im Gleichgewicht unterscheiden. Dort aber ist die Aussage trivial.

Schon bei etwas höheren Übersättigungen jedoch beobachtet man in der Regel stationäre Wachstumsformen, die sich von der Gleichgewichtsform des Kristalls deutlich unterscheiden. Das bekannteste Beispiel dafür sind Kristalle mit dendritischen Wachstumsformen wie zum Beispiel NH_4Cl-Kristalle in wäßrigen Lösungen.

Ein anderes Beispiel sind die Wachstumsformen von $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$-Kristallen in wäßrigen Lösungen. Deren Wachstumsformen und die zugehörigen Wachstumsgeschwindigkeiten sind Gegenstand der Diplomarbeit des Autors gewesen [2]. Die experimentellen Befunde dieser Arbeit ließen vermuten, daß sich die stationären Wachstumsformen aus der Bedingung ableiten lassen, daß die Reaktionsgeschwindigkeit v bei dieser Wachstumsform ein Maximum besitzt. Die mathematische Formulierung dieser Bedingung lautet

$$\delta\left(\sum A_i^g \cdot j_i\right)_{T,\underline{A}} = 0 \qquad (I,3)$$

Darin bezeichnet A_i^g die Größe der i-ten (stationären) Wachstumsfläche (g für growth), j_i die zugehörige Flußdichte und $\underline{A}$ die chemische Affinität.

Gl.(I,3) ist gleichwertig mit der Aussage, daß sich bei gegebener Übersättigung diejenige Wachstumsform einstellt, bei der die Übersättigung am schnellsten abgebaut wird, bei der also $\dot{n} = \dot{n}_{max}$.

Die Formulierung einer solchen Bedingung ist nicht neu. So wurde vorgeschlagen, die stationäre Wachstumsform einer Dendritenspitze mit Hilfe einer solchen Bedingung zu berechnen [3]. Die Spitze eines Dendriten kann als Rotationsparaboloid beschrieben werden. Wird die lineare Wachstumsgeschwindigkeit v des Dendriten durch die Diffusion der Substanz aus dem Inneren der Lösung an die Kristalloberfläche bestimmt, so gilt für die Flußdichte j an der Spitze des Dendriten

$$j = v/V_m = \frac{D}{r}(c - c_s) \quad ; \quad v \triangleq \dot{r} \qquad (I,4)$$

Hierin bezeichnet V_m das Molvolumen, D den Diffusionskoeffizienten in der Lösung, r den Krümmungsradius der Spitze und c_s die Sättigungskonzentration. Gl.(I,4) liefert aber nur das Produkt der beiden charakteristischen Größen der Dendritenspitze, nämlich $v \cdot r$. Zur Berechnung der beiden Größen einzeln benötigt man also eine zweite Gleichung. Hierfür

bietet sich die GIBBS-THOMSONsche Gleichung für die Abhängigkeit der Sättigungskonzentration c_s vom Krümmungsradius r an. Sie lautet für einen Nichtelektrolyten (vereinfacht):

$$c_s(r) \approx c_\infty \left\{1 + \frac{2 V_m \sigma}{R T r}\right\} \quad ; \quad c_\infty = c_s(r=\infty) \quad (I,5)$$

Hierin bezeichnet R die Gaskonstante. Ersetzt man c_s in Gl.(I,4) durch Gl.(I,5), so folgt

$$v = \frac{D V_m \Delta c}{r} \left\{1 - \frac{r_c}{r}\right\} \quad ; \quad \Delta c = c - c_\infty \quad (I,6)$$

Hierin bezeichnet

$$r_c = \frac{2 V_m \sigma}{R T} \frac{c_\infty}{\Delta c} \quad (I,7)$$

den "kritischen" Radius: Alle Kristallflächen, deren Krümmungsradius kleiner ist als r_c, gehen in Lösung, während alle Flächen mit einem Krümmungsradius größer als r_c wachsen.

Aus Gl.(I,6) lassen sich nun v und r berechnen, wenn man annimmt, daß sich derjenige Krümmungsradius r einstellt, bei dem die lineare Wachstumsgeschwindigkeit v ein Maximum erreicht. Diese Annahme ist aber dem Inhalt nach identisch mit Gl.(I,3). Aus Gl.(I,6) erhält man dann aus dv/dr = 0

$$r(v=v_{max}) = 2 r_c \quad (I,8)$$

und

$$v_{max} = \frac{1}{8} \frac{P T D}{\sigma c_\infty} (\Delta c)^2 \qquad (I,9)$$

Nach dieser Rechnung stellt sich also an der Spitze des Dendriten ein Krümmungsradius ein, der doppelt so groß ist wie der kritische Radius (bei der betreffenden Übersättigung), während die lineare Wachstumsgeschwindigkeit mit dem Quadrat der Konzentrationsdifferenz Δc ansteigen sollte.

Eine experimentelle Bestätigung dieser Voraussagen ist bisher nicht gelungen [4]. Der Grund ist darin zu suchen, daß die Wachstumsgeschwindigkeit der bisher untersuchten Systeme offenbar nicht diffusionsbestimmt ist, wie in Gl. (I,4) angenommen. Schließlich wird von HORVAY und CAHN [5] sogar die Annahme, daß sich die Wachstumsform mit der maximalen Wachstumsgeschwindigkeit einstellt, in Frage gestellt. Sie formulieren (Zitat [5], S.702): "There is no evidence which supports the latter assumption".

Tatsächlich ist eine strenge Begründung der Gl.(I,3) bisher nicht gelungen. Man könnte etwa daran denken, das Theorem der minimalen Entropieproduktion auf stationäre Wachstumsversuche anzuwenden. Dieser Versuch scheitert jedoch:

Für die Entropieproduktion bei einer chemischen Reaktion gilt

$$\frac{d_i S}{dt} = \frac{1}{T} \underline{A}\,\underline{v} \quad (\geq 0) \qquad (I,10)$$

Bei hinreichend kleinen Abweichungen vom Gleichgewicht darf man den Ansatz

$$\underline{v} = L\,\underline{A}/T \qquad (I,11)$$

versuchen. Hierin bezeichnet L einen phänomenologischen Koeffizienten. Daraus folgt zum Beispiel für den Fall des Wachsens eines Kristalls aus einer wäßrigen Lösung mit

$$\underline{A} \approx R\,T\,(c - c_\infty)/c_\infty \qquad (I,12)$$

für die Reaktionsgeschwindigkeit

$$\underline{v} = \frac{L\,R}{c_\infty}\,(c - c_\infty) \qquad (I,13)$$

Die experimentellen Ergebnisse von Wachstumsmessungen bei kleinen Abweichungen vom Gleichgewicht lassen sich nun in der Regel durch einen Ausdruck der Form

$$j = \frac{1}{A}\,\underline{v} = \text{konst.}\,(c - c_\infty)^2 \qquad (I,14)$$

beschreiben, worin A wieder die Kristalloberfläche bezeichnet. Durch Vergleich mit Gl.(I,13) folgt dann

$$L = \text{konst.}\,\frac{A\,c_\infty}{R}\,(c - c_\infty) \qquad (I,15)$$

Der phänomenologische Koeffizient L ist also in diesem Fall keine Konstante, sondern selbst eine Funktion der treibenden Kraft. Daher darf man zur Beschreibung von stationären

Wachstumsversuchen das Prinzip der minimalen Entropieproduktion in der Regel nicht anwenden.

Die meisten in der Literatur beschriebenen Wachstumsversuche wurden nicht unter stationären Bedingungen ausgeführt. Vielmehr wurden in der Regel Kristalle in einer übersättigten Lösung dispergiert und dann die Abnahme der Konzentration mit der Zeit gemessen. Bei der Auftragung von $-\dot{c}$ gegen c findet man dann in allen Fällen bei Annäherung an das Gleichgewicht c_∞ eine quadratische Abhängigkeit:

$$-\dot{c} \sim (c - c_\infty)^2 \qquad (I,16)$$

Dieser Ausdruck ist Gl.(I,14) äquivalent. Bei größeren Abweichungen vom Gleichgewicht geht die quadratische Abhängigkeit in eine lineare über, wobei der Fußpunkt der Geraden jedoch nicht bei c_∞ liegt. Die Auflösung eines Kristalls verläuft demgegenüber sehr viel rascher, in der Regel offenbar diffusionsbestimmt. Die gefundene Abhängigkeit der Wachstumsgeschwindigkeit von der Konzentrationsdifferenz $(c - c_\infty)$ läßt sich also wie in Abb.1 schematisch darstellen.

Zur Auswertung setzt man dann in der Regel

$$-\dot{c} = \sum z_i A_i j_i \qquad (I,17)$$

Hierin bezeichnet z_i die Zahl der Kristalle der Größenklasse i je Volumeneinheit, A_i die (gesamte) Oberfläche eines

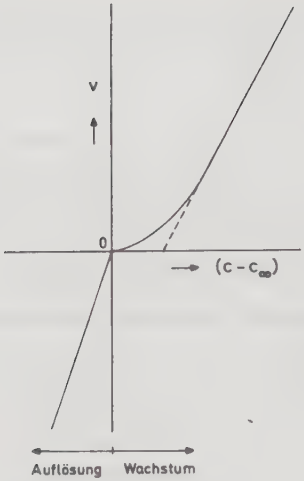


Abb. 1:
Auflösungs- und Wachstumsgeschwindigkeit eines Kristalls in Abhängigkeit von der Konzentrationsdifferenz (schematisch).

Kristalls der Klasse i und j_i die (gemittelte) Flußdichte. Wurden die Versuche mit hinreichend vielen (monodispersen) Kristallen ausgeführt, so konnte man das Produkt $Z \cdot A$ versuchsweise als konstant ansetzen und damit aus der gemessenen Konzentrationsabnahme $\dot{c}$ die (gemittelte) Flußdichte j berechnen.

Diese Versuchsanordnung hat den wesentlichen Nachteil, daß die Messungen nicht unter stationären Bedingungen stattfinden. Tatsächlich gibt es Hinweise darauf, daß die Wachstumsgeschwindigkeit eines Kristalls auch von der unmittelbaren Vorgeschichte abhängt, so daß bei sich zeitlich verändernden Versuchsbedingungen nicht ausgeschlossen werden kann, daß sich zwei an der gleichen Substanz unter sonst gleichen Ver-

suchsbedingungen gemachte Versuche in ihrem Ergebnis nur deswegen unterscheiden, weil der Parameter (Z•A) nicht gleich war und die Konzentration in dem einen Versuch daher rascher abnahm als in dem anderen. Dann können sich die zu gleichen Übersättigungen gehörenden Flußdichten unterscheiden, weil sich die Realstruktur der Oberflächen der Kristalle aufgrund der unterschiedlich raschen Konzentrationsabnahme unterscheiden wird. Und zwar werden die Oberflächen der in zeitlich langsam verändernder Umgebung wachsenden Kristalle dabei im Mittel glatter sein als die derjenigen, bei denen die Konzentration der Mutterphase rascher abnimmt. Dementsprechend wird die mittlere Flußdichte bei gleicher Versuchstemperatur und gleicher Übersättigung im ersten Fall niedriger sein als im zweiten.

Eine exakte Messung der Flußdichte auf einer einzelnen stationären Wachstumsfläche stößt dagegen auf die Schwierigkeit, daß die meisten Kristalle annähernd kubische Formen besitzen, daß also alle Flächen vergleichbar schnell wachsen. Das hat aber in der Regel unübersichtliche und vor allem zeitlich veränderliche Konzentrationsprofile um die Kristalle herum zur Folge. Übersichtlicher sind die Verhältnisse bei nadelförmigen Kristallen, bei denen also praktisch nur eine Fläche wächst, vor der sich dann in der Regel ein stationäres Konzentrationsprofil aufbaut.

Solche Messungen sind (mit Ausnahme der eigenen Messungen [2,4]) nach unserer Kenntnis bisher nicht veröffentlicht

worden. Bei den Untersuchungen an $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$ und NH_4Cl wurde nun festgestellt, daß zu jeder stationären Wachstumsform wohldefinierte Konzentrationsbereiche gehören, bei deren Überschreitung die Wachstumsform sprungartig in eine andere Wachstumsform übergeht. Ziel der vorliegenden Untersuchung war es,diese Stabilitätsbereiche der stationären Wachstumsform, ihre Temperaturabhängigkeit und Beeinflussung durch dritte Komponenten zu bestimmen. Ferner sollte versucht werden, den Ablauf des Übergangs von der einen zur anderen Wachstumsform zu beschreiben und schließlich die gemachten Beobachtungen mit der Theorie der Stabilität wachsender Kristallflächen [6] zu vergleichen.

Ammoniumoxalat-Monohydrat, im weiteren kurz Ammoniumoxalat genannt, kristallisiert nadelförmig mit glatten Begrenzungsflächen, Ammoniumchlorid dendritisch mit gekrümmten Flächen, die kristallographisch nicht definiert sind. Jedoch können die Längsachsen der Dendritenäste eindeutig Richtungen im Kristallgitter zugeordnet werden.

Beim Ammoniumoxalat existieren zwei stationäre Wachstumsformen: eine "stumpfe" Wachstumsform bis zu einer kritischen Konzentrationsdifferenz $\Delta c^* = (c^* - c_\infty)$, oberhalb derer sich dann eine "spitze" Form ausbildet. Beim Wechsel von der stumpfen zur spitzen Form macht die lineare Wachstumsgeschwindigkeit v der Nadeln in Längsrichtung einen Sprung zu höheren Werten. Da aber die Wachstumsfläche der spitzen Form größer ist als die der stumpfen, nimmt die Flußdichte j beim Wechsel ab.

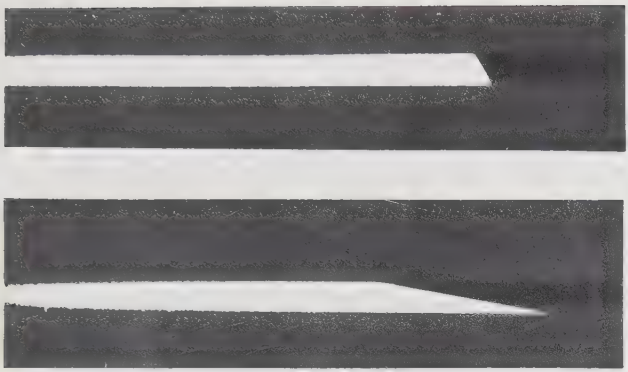


Abb.2:
Profil der stumpfen (a) und der spitzen (b) Wachstumsform von Ammoniumoxalat (Vergrößerung 200-fach).

Die Wachstumsgeschwindigkeit der spitzen Form hängt quadratisch von der Konzentrationsdifferenz ab:

$$v = \Omega(c - c_\infty)^2 \quad ; \quad c \geq c^* \qquad (I,18)$$

Für die Temperaturabhängigkeit der Größe Ω fanden wir

$$\frac{d \ln \Omega}{d(1/T)} = -(4,_2 \pm 0,1)\cdot 10^3 \, K \qquad (I,19)$$

Die Wachstumsgeschwindigkeit der spitzen Form ist unabhängig von der Dicke d der Nadeln und wird auch durch eine Viskositätserhöhung der Lösung durch Zugabe von Glyzerin nicht beeinflußt. Das entsprechende Verhalten der stumpfen Form wird im zweiten Abschnitt dieser Arbeit beschrieben werden.

Die Ammoniumchlorid-Dendriten zeigen mehrere stationäre Wachstumsformen, und zwar wachsen die Hauptäste der Dendriten mit steigender Übersättigung zunächst in <100>-Richtung, dann in <110>-Richtung und schließlich in <111>-Richtung. Beim Übergang von der <110>- zur <111>-Richtung macht die lineare Wachstumsgeschwindigkeit der Spitze einen Sprung um den Faktor 10. Im Gegensatz zur spitzen Wachstumsform der Ammoniumoxalat-Nadeln hängt jedoch die Wachstumsgeschwindigkeit der schnellsten Wachstumsform des Ammoniumchlorids stark von der Viskosität der Lösung ab. Außerdem findet man bei mittleren Übersättigungen eine Wachstumsform mit einer periodisch instabilen Spitze. Über weitere Untersuchungen dieser Wachstumsformen wird im dritten Abschnitt dieser Arbeit berichtet werden.

Es ist seit langem bekannt, daß die Gleichgewichtsform eines Kristalls durch die Zugabe einer dritten Komponente verändert werden kann. Eine Übersicht darüber findet man bei BUCKLEY [7] und HONIGMANN [1]. Bei Wachstumsversuchen fanden fast alle Autoren eine Erniedrigung der linearen Wachstumsgeschwindigkeit einzelner Flächen. Quantitative Messungen sind uns jedoch nur von NEUHAUS [8], KAHLWEIT [4] und MARTELL [9] bekannt.

NEUHAUS hängte kugelförmig geschliffene NaCl-Einkristalle in übersättigte wäßrige NaCl-Lösungen und verfolgte die Ausbildung der einzelnen Wachstumsflächen, bis schließlich nur noch Kuben- und Oktaederflächen vorhanden waren. Dabei fand

er, daß nach Zugabe von Harnstoff die (111)-Flächen langsamer, die (210)- und (110)-Flächen aber schneller wuchsen als in der reinen NaCl-Lösung, während die Wachstumsgeschwindigkeit der (100)-Fläche unbeeinflußt blieb.

KAHLWEIT untersuchte den Einfluß von Harnstoff auf die lineare Wachstumsgeschwindigkeit von NH_4Cl-Dendriten. Dabei hielt er die NH_4Cl-Konzentration konstant und erhöhte die Harnstoff-Konzentration. Dabei fand er eine Abhängigkeit, wie sie in Abb.3 wiedergegeben ist: Bei der betreffenden NH_4Cl-Konzentration wachsen die Hauptäste in reiner NH_4Cl-Lösung in <110>-Richtung. Mit steigender Harnstoff-Konzentration nimmt die lineare Wachstumsgeschwindigkeit der Spitze zunächst ab, durchläuft dann aber ein Minimum, um wieder

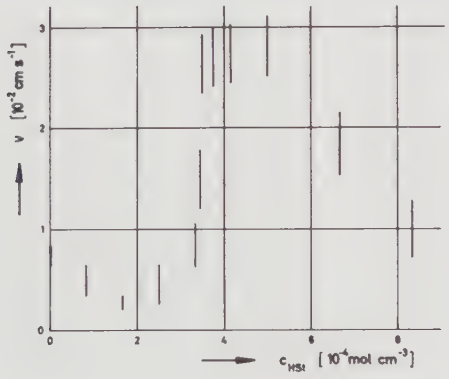


Abb.3:
Wachstumsgeschwindigkeit v von NH_4Cl-Dendriten in Abhängigkeit vom Harnstoff-Gehalt der Lösung. Versuchstemperatur 25°C; Konzentrationsdifferenz $8{,}3 \cdot 10^{-4}$ mol cm^{-3} [20].

stark anzuwachsen. Gleichzeitig wechselt die Wachstumsrichtung von der <110>- in die <111>-Richtung. Die Wachstumsgeschwindigkeit übersteigt die in reiner NH_4Cl-Lösung um ein Mehrfaches, um danach wieder abzunehmen und schließlich sehr niedrig zu werden.

Diese Untersuchungen wurden von MARTELL systematisch fortgesetzt. Er fand, daß neben Harnstoff noch eine Reihe anderer polarer organischer Moleküle wie Biuret und Pyridinol-2 schon bei sehr viel niedrigeren Konzentrationen ähnliche Effekte verursachen. Zur Erklärung nahm er an, daß der Einbau von NH_4^+- bzw. Cl^--Ionen in die (111)-Fläche durch eine epitaktisch strukturierte und relativ stark gebundene H_2O-Struktur erschwert wird und daß diese Struktur durch die obengenannten Substanzen zerstört wird. Auch diese Untersuchungen werden in dieser Arbeit fortgeführt.

II. STATIONÄRE WACHSTUMSFORMEN

Die Messungen wurden mit Hilfe eines Leitz-Mikroskops mit Polarisationseinrichtung ausgeführt. Dabei war der Objekttisch durch einen mit einem Wasserkreislauf thermostatierten Mikroskoptisch eigener Konstruktion ersetzt worden. Zu den Messungen wurden bei verschiedenen Temperaturen hergestellte wäßrige Lösungen in geschlossene Glasküvetten von 1 cm Breite, 10 cm Länge und 0,1 cm lichter Höhe eingefüllt. Die Temperaturkonstanz innerhalb der Küvette wurde mit Hilfe eines Thermoelements geprüft. Die Abweichungen betrugen nie mehr als ± 0,1 Grad von der Solltemperatur T_o.

A. Ammoniumoxalat-Kristalle in wäßrigen Lösungen

Die Tracht der stumpfen und der spitzen stationären Wachstumsform von Ammoniumoxalat ist in Abb.4 dargestellt. Die Querschnittskantenlänge eines typischen Kristalls beträgt etwa 10^{-3} cm. Die Identifizierung der Flächen erfolgte anhand von Winkelmessungen an Fotografien, weil die Kristalle nach Herausnehmen aus der Lösung durch Umlösung ihre Tracht verändern. Da die ermittelten Winkel mit einer geschätzten Unsicherheit von ± 1 Grad behaftet sind, kommt als Stirnfläche der spitzen Form auch (190) in Frage. Wir halten jedoch die niedrige Indizierung für plausibler.

Hauptwachstumsrichtung ist nach unseren Beobachtungen die [100]-Richtung, was auch JEFFREY und PARRY [10] gefunden haben. KÜPPERS [11] hat große prismatische Einkristalle von

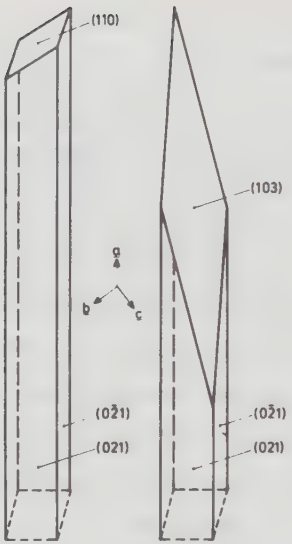


Abb.4:
Tracht der stumpfen (links) und spitzen (rechts) Wachstumsform von $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$.

Ammoniumoxalat aus wäßriger Lösung gezüchtet und gibt als Längsachse der Prismen die [001]-Richtung an. Der scheinbare Widerspruch erklärt sich aus den unterschiedlichen Versuchsbedingungen. KÜPPERS arbeitete mit sehr niedrigen Übersättigungen. Wenn die (021)-Fläche eine kleinere Geschwindigkeitskonstante als die (110)-Fläche hat, vertauschen (021) und (110) ihre Rollen als Prismenend- und -seitenflächen.

Die Lage der beobachteten Wachstumsflächen relativ zum Gitter zeigt die Abb.5. Die Koordinaten der Atome bzw. Moleküle entstammen der Literatur [12]. Dargestellt ist die Projektion jeweils einer Einheitszelle normal zur Zeichenebene. Die Kristallwassermoleküle wurden wegen der besseren Übersicht fortgelassen. Die Spuren der Flächen wurden in der Figur erzeugt, indem vollständige $(NH_4)_2C_2O_4$-Gruppen solange fortgelassen wurden, bis der beobachtete Winkel erschien. Die

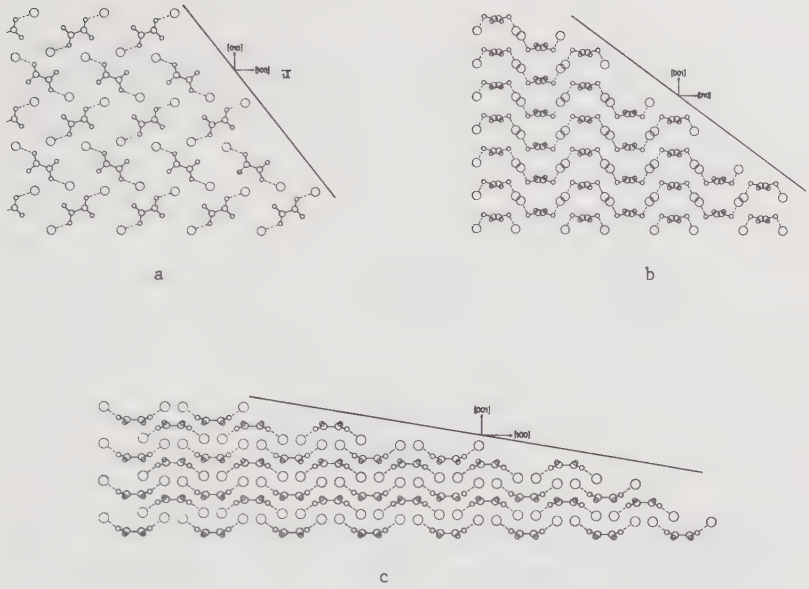


Abb.5: Projektion des $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$-Gitters auf die (001)-Fläche (a), (100)-Fläche (b) und (010)-Fläche (c). ◯ =NH_4; ○ =C; ○ =O; H_2O nicht eingezeichnet. Die durchgezogenen Geraden kennzeichnen die Spur der (110)-Fläche (a), (021)-Fläche (b) und (103)-Fläche (c); siehe Text.

Projektionen zeigen, daß die (021)-Fläche "elektrisch glatter" ist als (103) und besonders (110), was heißt, daß auf ihr die kompensierenden Ladungen entlang der Oberfläche näher benachbart sind. Möglicherweise erklärt dies auch die unterschiedlichen Flußdichten j der Flächen, die sich in derselben Reihenfolge anordnen lassen: $j_{(021)} < j_{(103)} < j_{(110)}$.

Die Abhängigkeit der Wachstumsgeschwindigkeit v der stumpfen Form von der Übersättigung zeigt Abb.6 (T_o = 25°C). Die Kurve für die spitze Form ist zum Vergleich mit angegeben. Die Meßpunkte lassen sich durch eine Gerade verbinden,

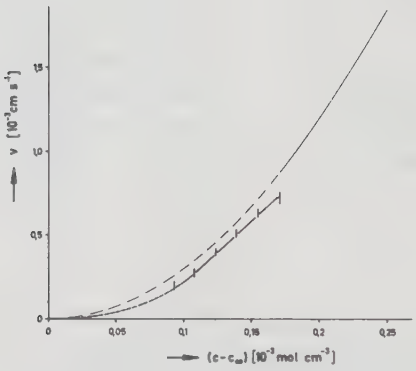


Abb.6:
Wachstumsgeschwindigkeit v von $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$ in Abhängigkeit von der Konzentrationsdifferenz bei 25°C; untere Kurve: stumpfe Form, obere Kurve: spitze Form.

welche die Übersättigungsachse bei $\Delta c' = 0{,}075 \cdot 10^{-3}$ mol cm^{-3} schneidet:

$$v = \Omega'(c - c') \; ; \; c_\infty < c' < c \leqq c^* \qquad (II,1)$$

Darin ist Ω' eine Funktion der Dicke d der Kristalle, und zwar nimmt Ω' mit wachsendem d ab. In Abb.6 ist $d = (0{,}9 \pm 0{,}2) \cdot 10^{-3}$ cm. Da im Gegensatz dazu die Wachstumsgeschwindigkeit der spitzen Wachstumsform nicht von der Dicke der Kristalle abhängt (vgl. dazu Gl.I,18 ff), ändert sich auch die Größe des Sprungs von v beim Übergang von der einen zur anderen Wachstumsform mit der Dicke d. Der weitere Verlauf der Kurve zum Nullpunkt hin ist nicht gesichert. Da aber KÜPPERS [11] auch bei sehr niedrigen Übersättigungen

die stumpfe Wachstumsform beobachtet hat, nehmen wir an, daß die Kurve mit horizontaler Neigung in den Nullpunkt einmündet (vgl. Abb.6). Diese Vermutung läßt sich wie folgt begründen:

Ist die Einbaureaktion geschwindigkeitsbestimmend, so kann man in Analogie zur Beschreibung homogener Reaktionen die Reaktionsgleichung

$$\Gamma + H \underset{\ell}{\overset{k}{\rightleftharpoons}} H \qquad \text{(II,2)}$$

ansetzen, worin Γ die (Flächen-) Konzentration der adsorbierten Gitterbausteine und H die (Flächen-) Dichte der Halbkristallagen bezeichnet.

Bei kleinen Abweichungen vom Gleichgewicht kann man sodann

$$\begin{aligned} j &= k\,\Gamma\,H - \ell\,H \\ &= H\,(k\,\Gamma - \ell) \end{aligned} \qquad \text{(II,3)}$$

schreiben. Bei Annäherung an das Gleichgewicht müssen unabhängig vom Verlauf von H die beiden Teilreaktionen einander gleich werden, also

$$k\,\Gamma_\infty = \ell \qquad \text{(II,4)}$$

Damit ergibt sich aus (II,3)

$$j = H\,k\,(\Gamma - \Gamma_\infty) \qquad \text{(II,5)}$$

Da sich die adsorbierten Gitterbausteine nach Voraussetzung im Gleichgewicht mit denen im Inneren der Mutterphase befinden, ist $\Gamma \sim c$, also

$$j = H k (c - c_\infty) \qquad (II,6)$$

wobei zur Vereinfachung die Proportionalitätskonstante in k einbezogen worden ist.

Die Flächendichte der Halbkristallagen wird nun in der Regel nicht konstant sein, sondern (auch im stationären Zustand) von der Wachstumsgeschwindigkeit, d.h. der treibenden Kraft abhängen.

Für den Wachstumsvorgang ($c \geq c_\infty$) kann man daher

$$H(c) = H_s + H' \cdot (c - c_\infty) + \ldots \qquad (II,7)$$

mit $H_s = H(c=c_\infty)$ und $H' = (\partial H/\partial c)_{c=c_\infty}$ schreiben. Damit ergibt sich aus (II,5)

$$j = H_s k (c - c_\infty) + H' k (c - c_\infty)^2 + \ldots \qquad (II,8)$$

Ist die Dichte der Halbkristallagen im Gleichgewicht von null verschieden, so muß also die Wachstumsgeschwindigkeit des Kristalls bei kleinen Abweichungen vom Gleichgewicht linear mit Δc anwachsen. Diese lineare Abhängigkeit muß auch dann vorliegen, wenn es sich um einen Ionenkristall

handelt, der durch den alternierenden Einbau von Kationen und Anionen an negativ bzw. positiv geladenen Halbkristallagen wächst.

Wächst ein Ionenkristall nicht durch den alternierenden Einbau von Ionen, sondern durch den Einbau von Molekülen, ist also der Einbaureaktion eine (geschwindigkeitsbestimmende) Assoziationsreaktion vorgelagert, so sollte man (im einfachsten Fall) eine Reaktion zweiter Ordnung erwarten, also

$$j \sim (c^2 - c_\infty^2) \quad ; \quad c \geq c_\infty \qquad (II,9)$$

Tatsächlich findet man aber in der Regel

$$j \sim (c - c_\infty)^2 \quad ; \quad c \geq c_\infty \qquad (II,1o)$$

Aufgrund dieses Versuchsergebnisses darf man vermuten, daß die Dichte der Halbkristallagen bei Annäherung an das Gleichgewicht verschwindet. Dieses Verhalten ist auch insofern zu erwarten, als sich bei Annäherung an das Gleichgewicht nach Auffüllen aller Gitterebenen die Schwierigkeit der Bildung neuer Halbkristallagen immer stärker bemerkbar machen sollte. Ist aber $H_s = 0$, so folgt aus (II,8)

$$j = H' k (c - c_\infty)^2 \quad ; \quad c \geq c_\infty \qquad (II,11)$$

Mit steigender Übersättigung wird dann schließlich die Diffusion der Gitterbausteine an die Wachstumsfläche geschwindigkeitsbestimmend.

Das oben diskutierte Verhalten läßt sich in der Form

$$\Delta c = \frac{j}{\Omega'} + \sqrt{\frac{j}{\Omega}} \qquad \text{(II,12)}$$

schreiben, wobei

$$\Omega' = \frac{D}{\delta} \qquad \text{(II,13)}$$

gilt und δ die Diffusionsschichtdicke bezeichnet. Für niedrige Flußdichten ergibt sich dann

$$\lim_{j \to 0} j = \Omega (\Delta c)^2 \qquad \text{(II,14)}$$

und für hohe Flußdichten

$$\lim_{j \to \infty} j = \Omega' \Delta c \qquad \text{(II,15)}$$

Demnach sollte für die stumpfe Form in dem von uns beobachteten Bereich die Diffusion der Gitterbausteine geschwindigkeitsbestimmend sein. Dann aber ist auch eine Abhängigkeit von der Dicke d der Kristalle zu erwarten, da zum Einzugsbereich der Frontfläche nicht nur das Volumen senkrecht über der Fläche gehört, sondern auch die Diffusionshöfe um die Ecken und Kanten sowie ein Beitrag der Grenzflächendiffusion über die Seitenflächen.

Eine quantitative Berechnung der Flußdichte mit Hilfe der Diffusionsgleichung ist uns nicht gelungen. Auch die in der Literatur für ähnliche Probleme angegebenen Lösungen

eignen sich nicht zu einer wirklichkeitsnahen Beschreibung der hier vorliegenden Verhältnisse. So hat WEBER [13] das Feld um eine elektrisch geladene kreisförmige Scheibe berechnet, dabei aber naturgemäß eine ortsunabhängige Ladungsdichte auf der Oberfläche der Scheibe angenommen. Dem würde in unserem Fall eine ortsunabhängige Konzentrationsverteilung auf der Stirnfläche entsprechen. Dies kann aber nicht zutreffen, da die Flußdichte am Rand der Stirnfläche sicher höher ist als in der Mitte und daher ein Transport entlang der Stirnfläche stattfinden muß.

Eine zweite Lösung stammt von BELTRAMI [14], der zwar eine radialsymmetrische, ortsabhängige Ladungsverteilung voraussetzte, die Lösung aber nur in Form eines Integrals angeben konnte, das in komplizierteren Fällen nur numerisch integriert werden kann.

Schließlich hat SEEGER [15] eine Lösung vorgelegt für den Fall, daß an der Oberfläche eines polyedrischen Kristalls überall der gleiche Konzentrationsgradient senkrecht zur Oberfläche herrscht. Auch diese Lösung ist wegen der in unserem Fall nicht am Wachstum beteiligten Seitenflächen nicht übertragbar.

Diese Überlegungen sprechen aber zugleich auch dagegen, daß die Wachstumsgeschwindigkeit der stumpfen Form diffusionsbestimmt (im engeren Sinn) ist. Als diffusionsbestimmt (im engeren Sinn) bezeichnet man das Wachstum dann, wenn jeder

auf der Kristalloberfläche auftreffende Gitterbaustein an dieser Stelle auch in das Gitter eingebaut wird. Da aber die Flußdichte der Diffusion an den Kanten der Nadeln sicher höher ist als im Zentrum ihrer Stirnflächen, dürfte man keine glatten Stirnflächen beobachten. Da man dies aber tut, folgt daraus, daß auch ein Transport entlang der Stirnfläche von den Kanten zur Flächenmitte hin erfolgen muß. Demnach läßt sich der Wachstumsvorgang in drei Teilschritte unterteilen, 1. den Transport der Gitterbausteine aus dem Inneren der Lösung an die Kristalloberfläche, 2. den Transport entlang der Oberfläche zu den Stufen und 3. die Einbaureaktion an den Halbkristallagen. In Abb.7 sind diese Teilschritte schematisch dargestellt. Dabei wird angenommen, daß die (Linien-) Dichte der Halbkristallagen

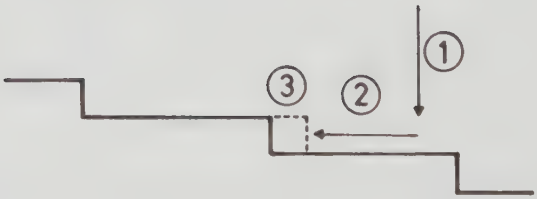


Abb.7:
Schema der Teilschritte des Wachstumsvorgangs;
siehe Text.

an einer Stufe so hoch ist, daß man die Stufen praktisch als linienförmige Senken ansehen darf. Die in Gl.(II,2) eingeführte Flächendichte der Halbkristallagen H ist daher de facto ein Maß für den mittleren Abstand der Stufen auf der Kristalloberfläche, der seinerseits von der Frequenz abhängt, mit der neue Gitterebenen auf der Wachstumsfläche entstehen.

Zur Beschreibung des Wachsens der $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$-Nadeln ist es demnach zweckmäßig, zwischen zwei ausgezeichneten Richtungen zu unterscheiden, 1. der Wachstumsrichtung der Nadeln und 2. der Ausbreitungsrichtung der Stufen (die aus mehreren Gitterebenen bestehen können). Zumindest bei der stumpfen Wachstumsform müssen sich die Stufen parallel zur stationären Wachstumsfläche ausbreiten. Man könnte zwar daran denken, daß die Gitterebenen nicht senkrecht zur Flächennormalen wachsen, sondern beispielsweise senkrecht zur Wachstumsrichtung der Nadeln. Dann aber wird man erwarten müssen, daß bei Annäherung an das Gleichgewicht alle Gitterebenen aufgefüllt werden, daß also die stationäre Wachstumsfläche für $\Delta c \to 0$ in eine (100)-Gleichgewichtsfläche übergeht. Dies ist jedoch nach unseren Beobachtungen nicht der Fall. Vielmehr bleibt die stumpfe Wachstumsfläche auch im Gleichgewicht erhalten. Dies legt die Vermutung nahe, daß sich die Stufen parallel zu dieser Fläche ausbreiten. Man wird also schreiben dürfen:

$$v_\perp = v \cdot \cos \eta = J \cdot h \qquad (II,16)$$

Hierin bezeichnet $v_\perp$ die Wachstumsgeschwindigkeit in Richtung der Normalen der stationären Wachstumsfläche, v wieder die Wachstumsgeschwindigkeit in [10C]-Richtung, η den Winkel zwischen Flächennormalen und der [10C]-Richtung, J die Zahl der Wachstumsschichten, die in der Zeiteinheit gebildet werden und h die Höhe einer solchen Schicht (senkrecht zur Wachstumsfläche). Dabei muß h ein Vielfaches des Abstandes zweier Gitterebenen sein.

Für die Entstehung neuer Gitterebenen gibt es derzeit zwei quantitativ durchgerechnete Modelle. Das erste ist das der Flächenkeimbildung. Die Rechnung ist der für die homogene Keimbildung völlig äquivalent und führt ebenso wie dort zu der Voraussage, daß die Keimbildungshäufigkeit nach Überschreiten des Gleichgewichts zunächst verschwindend niedrig bleibt, um dann oberhalb einer kritischen Übersättigung sehr steil anzusteigen. Diese Aussage steht jedoch im Widerspruch zu Gl.(II,7) und auch zu praktisch allen in der Literatur veröffentlichten Experimenten, bei denen das Wachstum eines Kristalls praktisch unmittelbar nach Überschreiten des Gleichgewichts und nicht erst oberhalb einer beträchtlichen Überschreitung einsetzt.

Das zweite Modell stammt von BURTON, CABRERA und FRANK [16], die Schraubenversetzungen als Quelle neuer Gitterebenen annahmen. Solche Versetzungen führen zu spiralförmig wachsenden Gitterebenen, deren Stufen in erster Näherung proportional $(c - c_\infty)$ fortschreiten. Dieses Modell, ursprünglich

für das Wachsen aus der Dampfphase entwickelt, ist später von CHERNOV [17] und REICH [18] auf das Wachsen aus Lösungen übertragen worden.

Wir halten jedoch auch dieses Modell als Erklärung für unsere Beobachtungen für unzutreffend, weil dieser Wachstumsmechanismus die spontane Änderung der stationären Wachstumsform bei einer scharf definierten Übersättigung, unabhängig von den Entstehungsbedingungen der Kristalle, nicht erklären kann. Wichtigstes Argument ist dabei die Beobachtung, daß sich die Wachstumsform stets an der vordersten Kante der Nadeln ändert.

In Abb.8 und 9 sind unsere Beobachtungen wiedergegeben. Abb.8 zeigt eine Reihe von Mikroaufnahmen des Übergangs von der stumpfen zur spitzen Wachstumsform, Abb.9 eine Zeichnung des Übergangs von der spitzen zur stumpfen Wachstumsform, gezeichnet nach einer entsprechenden Reihe von Mikroaufnahmen. Man sieht, daß sich das Profil an der vordersten Kante der Nadel ändert, wobei die Wachstumsgeschwindigkeit (in [100]-Richtung) spontan von der ursprünglichen zu der der neuen Form wechselt, während die hintere (obere) Kante mit der ursprünglichen Geschwindigkeit voranschreitet. Der Schnittpunkt der beiden Profile wandert dementsprechend quer über das Profil. Seine Relativgeschwindigkeit zum Beobachter hängt dabei vom Verhältnis der Wachstumsgeschwindigkeiten der beiden Formen ab. Da die Wachstumsgeschwindigkeit der stumpfen Form von der Dicke d der Nadeln abhängt, hängt somit auch die Relativgeschwindigkeit des Schnittpunkts von d ab.

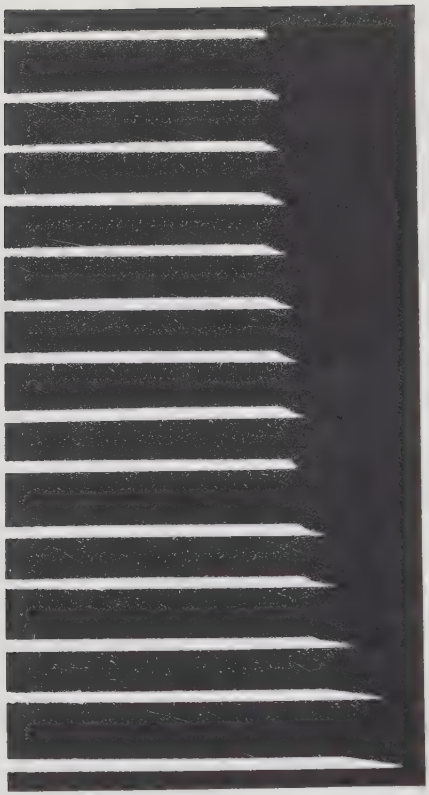


Abb. 8:
Wechsel von der stumpfen zur spitzen stationären Wachstumsform eines $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$-Nadelkristalls. $T_o = 25^oC$; $\Delta c = 0,17 \cdot 10^{-3}$ mol cm^{-3}; $d \approx 5 \cdot 10^{-3}$ cm; Zeit zwischen zwei aufeinanderfolgenden Aufnahmen etwa 8 Sekunden; variabler Koordinatenursprung.

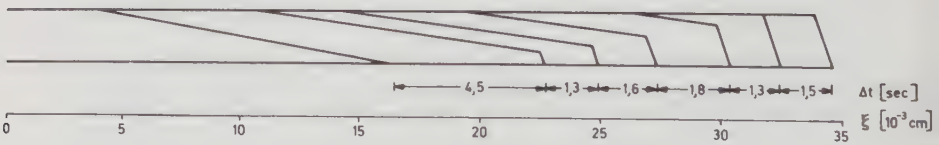


Abb. 9:
Wechsel von der spitzen zur stumpfen stationären Wachstumsform eines $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$-Nadelkristalls. $T_o = 25^oC$; $\Delta c = 0,17 \cdot 10^{-3}$ mol cm^{-3}; $d = 18 \cdot 10^{-3}$ cm; Abzeichnung einer mehrfach belichteten Fotografie; Δt = Zeit zwischen zwei Belichtungen; willkürlicher Nullpunkt der Ortskoordinate ξ.

Diese Beobachtungen veranlassen uns zu der Annahme, daß die neuen Gitterebenen nicht durch Schraubenversetzungen erzeugt werden, sondern durch einen Keimbildungsvorgang an der vorderen Kante der Kristallnadeln, an denen die Konzentration der gelösten Substanz noch nicht durch den Wachstumsvorgang erniedrigt worden ist.

Man könnte nun versuchsweise diskutieren, daß der Übergang von der einen zur anderen Wachstumsform durch eine spontane Änderung der Keimbildungshäufigkeit der gleichen Gitterebene erfolgt. Da aber die beiden Wachstumsflächen nicht senkrecht zur Projektionsebene stehen, sondern in verschiedenen Winkeln dazu, ist es wahrscheinlicher, daß jeder Wachstumsform eine andere Gitterebene zuzuordnen ist, die parallel zu der betreffenden Wachstumsfläche wächst. Wie der Mechanismus der Keimbildung beider Flächen abläuft, muß dabei allerdings offen bleiben.

Als möglichen experimentellen Hinweis für weitere theoretische Überlegungen haben wir sodann die Temperaturabhängigkeit der kritischen Konzentration c^* gemessen, bei der sich die stationäre Wachstumsform ändert. Dazu wurde bei einer vorgegebenen Temperatur die Konzentration vom höheren Wert her kommend in kleinen Schritten so lange erniedrigt, bis die Kristalle unmittelbar nach ihrer Entstehung, also in noch nicht verarmter Lösung, die stumpfe Wachstumsform zeigten. Abb.10 zeigt das Ergebnis. Oberhalb der angegebenen Kurve erscheint die spitze und unterhalb die stumpfe Wachstumsform.

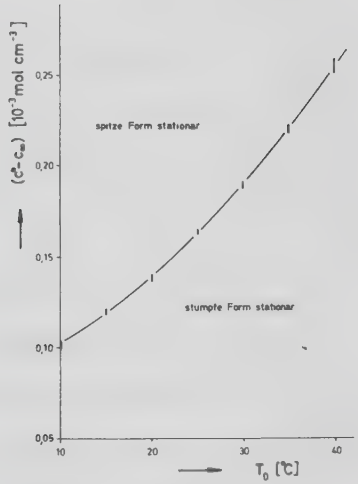


Abb. 10:
Kritische Konzentrationsdifferenz (c^*-c_∞) für den Wechsel zwischen spitzer und stumpfer Wachstumsform von $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$ in Abhängigkeit von der Versuchstemperatur.

Trägt man log c^* gegen 1/T auf, so erhält man eine Gerade mit der Steigung

$$\frac{d \ln c^*}{d(1/T)} = - 2{,}7_2 \cdot 10^3 \text{ K}$$

Diese Temperaturabhängigkeit ist überraschenderweise praktisch identisch mit der Temperaturabhängigkeit der Sättigungskonzentration (zwischen 10 und 40°C)

$$\frac{d \ln c_\infty}{d(1/T)} = - 2{,}70 \cdot 10^3 \text{ K}$$

d.h. die kritische Übersättigung c^*/c_∞ ist von der Temperatur praktisch unabhängig. Die Sättigungskonzentration von Ammoniumoxalat beträgt bei 25°C $c_\infty = 4{,}10 \cdot 10^{-4}$ mol cm^{-3}.

Wir kehren nun zu der auf S.23 abgebrochenen Beschreibung der Meßergebnisse zurück. Wiewohl eine Lösung der Diffusionsgleichung für unseren Fall nicht gelungen ist, kann man für die Flußdichte (senkrecht zur Wachstumsfläche) auf der stumpfen Wachstumsfläche den formalen Ansatz

$$j = \frac{D}{\delta} \Delta c + f(d,\Delta c) \qquad \text{(II,17)}$$

machen, worin δ die Diffusionsschichtdicke und $f(d,\Delta c)$ den Beitrag der seitlichen Einzugsgebiete bezeichnet (Abb.11). Da für $d \to \infty$ $f \to 0$ gehen muß, darf man ansetzen, daß das erste Glied der Peihenentwicklung von $f(d,\Delta c)$ mit $1/d$ beginnt:

$$j \sim \frac{D}{\delta} \Delta c + \frac{1}{d} g(\Delta c) + \ldots \qquad \text{(II,18)}$$

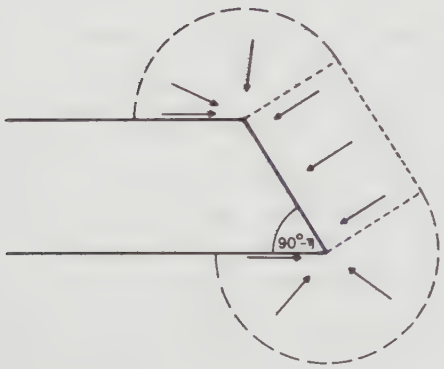


Abb.11:
Schema der Wachstums-Einzugsgebiete eines Nadelkristalls , der nur über die Frontfläche wächst.

Zum Vergleich mit dem Experiment müssen die gemessenen linearen Wachstumsgeschwindigkeiten v in die Flußdichten umgerechnet werden. Hierfür gilt

$$j = \frac{1}{V_m} v \cos \eta \qquad (II,19)$$

worin V_m das Molvolumen und η wieder den Winkel zwischen Flächennormaler und der [100]-Richtung bezeichnet.

Für die stumpfe Form gilt $(\cos \eta) V_m^{-1} = 8{,}3 \cdot 10^{-3}$ mol cm^{-3} und für die spitze Form $(\cos \eta) V_m^{-1} = 1{,}5 \cdot 10^{-3}$ mol cm^{-3}.

In Abb.12 haben wir sodann für die stumpfe Form j gegen 1/d aufgetragen mit $(c - c_\infty)$ als Parameter. Der mittlere Abschnitt der Kurven läßt sich durch Geraden beschreiben, deren Ordinatenabschnitt wir als $j(d=\infty)$ angesehen haben. Die Abweichungen für kleine 1/d-Werte sind wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß sehr dicke Kristalle keine glatten Stirnflächen mehr zeigen, sondern vielmehr deutliche Löcher. Die Abweichungen für große 1/d-Werte sind hingegen wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß das Diffusionsproblem mit abnehmender Dicke der Nadeln immer radialsymmetrisch wird und dementsprechend die Diffusionsschichtdicke durch den halben Durchmesser der Nadeln ersetzt werden muß.

Die so erhaltenen Werte $j(d=\infty)$ sind in Abb.13 gegen die Konzentrationsdifferenz $(c - c_\infty)$ aufgetragen zusammen mit den Flußdichten für die spitze Form. Man sieht, daß die Flußdichte beim Übergang von der einen zur anderen Form um den

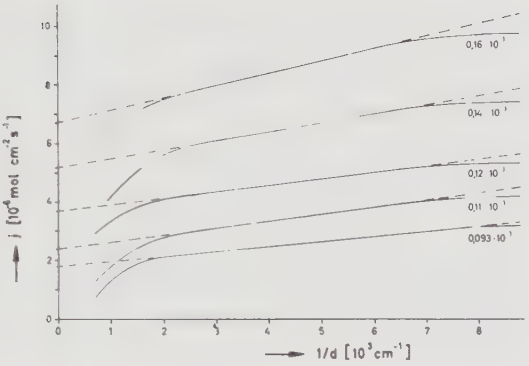


Abb. 12:
Flußdichte j auf die Stirnfläche in Abhängigkeit von der Dicke der stumpfen Kristalle von $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$; Parameter $(c - c_\infty)$[mol cm^{-3}]; 25°C; gestrichelte Linien sind Extrapolationen der linearen Bereiche gemäß Gl.(II,18).

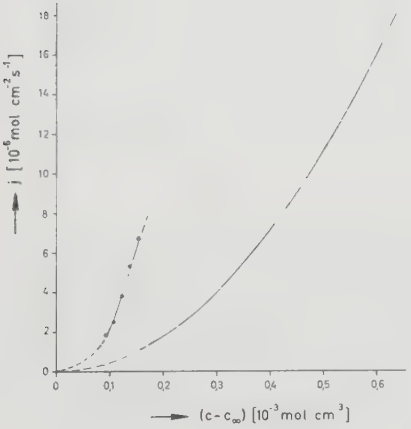


Abb. 13:
Flußdichten j auf die Stirnflächen der stumpfen (für $d \to \infty$ aus Abb. 12) und der spitzen Kristalle von $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$ in Abhängigkeit von der Konzentrationsdifferenz; 25°C; Punkte: stumpfe Form.

Faktor 5 abnimmt, wiewohl die Zahl der pro Zeiteinheit eingebauten Mole bei der spitzen Form etwas höher ist. Diese ergibt sich aus

$$\dot{n} = A_g j = \frac{1}{V_m} \cdot A_q v \qquad (II,2o)$$

Hierin bezeichnet A_g den Inhalt der Wachstumsfläche und A_q den Querschnitt der Nadel (senkrecht zur [100]-Richtung).

Die Temperaturabhängigkeit der Wachstumsgeschwindigkeit der stumpfen Form haben wir nach Messungen wie Abb.12 bei verschiedenen Temperaturen zu

$$\frac{d \ln\left\{\frac{dv}{d(\Delta c)}\right\}_{(1/d)=0}}{d(1/T)} = -(3,1 \pm 1,0) \cdot 10^3 \text{ K} \qquad (II,21)$$

berechnet. v der stumpfen Form zeigt also eine merklich schwächere Temperaturabhängigkeit als die der spitzen Form (vgl.Gl.I,19).

Wir können die Ergebnisse dieses Kapitels wie folgt zusammenfassen:

1. $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$-Nadeln zeigen beim Wachsen in wäßrigen Lösungen zwei stationäre Wachstumsformen (Stirnflächen). Bei niedrigen Übersättigungen ist die (stumpfe) Wachstumsfläche identisch mit der Gleichgewichtsfläche. Bei einer kritischen Übersättigung geht diese (stumpfe) Wachstumsfläche spontan und reversibel in eine andere (spitze) Wachstumsfläche über.

2. Die Flußdichte auf der stumpfen Wachstumsfläche steigt im beobachtbaren Bereich linear mit der Konzentration an, wobei der Fußpunkt der Geraden oberhalb der Sättigungskonzentration liegt. Wir nehmen daher an, daß die Gerade bei sehr niedrigen Konzentrationen in eine Kurve übergeht, die bei der Sättigungskonzentration horizontal einmündet. Die Wachstumsgeschwindigkeit der stumpfen Wachstumsfläche nimmt mit wachsender Dicke der Nadel und wachsender Viskosität der Lösung zu. Dies weist darauf hin, daß ein Transportprozeß geschwindigkeitsbestimmend ist. Die Nadeln wachsen jedoch nicht (im engen Sinn) diffusionsbestimmt, da man sonst keine glatten Stirnflächen beobachten dürfte.

3. Die Flußdichte auf der spitzen Wachstumsform ist niedriger als auf der stumpfen und steigt im ganzen Meßbereich mit dem Quadrat der Konzentrationsdifferenz an. Die Wachstumsgeschwindigkeit hängt weder von der Dicke der Nadeln noch von der Viskosität der Lösung ab. Dies weist darauf hin, daß eine Reaktion an der Phasengrenze geschwindigkeitsbestimmend ist.

4. Der Übergang von der einen zur anderen Wachstumsform setzt immer an der vorderen Kante der Nadeln ein. Dies schließt nach unserer Auffassung Schraubenversetzungen als Quelle der neuen Gitterebenen aus. Die kritische Übersättigung des Übergangs ist praktisch temperaturunabhängig.

B. Ammoniumchlorid-Kristalle in wäßrigen Lösungen

Ammoniumchlorid kristallisiert bei Raumtemperatur im kubisch-raumzentrierten Gitter vom CsCl-Typ. Die Kantenlänge des Einheitswürfels beträgt 3,87 Å [19]. Es hat gegenüber Ammoniumoxalat eine etwa zehnmal höhere Löslichkeit in Wasser, nämlich $c_\infty = 5{,}60 \cdot 10^{-3}$ mol cm^{-3} bei 25°C [19]. Die Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit ist im Bereich von 0°C bis 60°C sehr gut linear mit einem Anstieg von

$$\frac{\Delta c_\infty}{\Delta T} = 4{,}17 \cdot 10^{-5} \text{ mol cm}^{-3}\text{K}^{-1} \qquad \text{(II,22)}$$

Dieser Wert ist etwa um einen Faktor 3,5 größer als der entsprechende Wert von Ammoniumoxalat bei 25°C. Die Kristalle wachsen schon bei den kleinsten in unseren Versuchen realisierbaren Übersättigungen ($\triangleq \Delta c = 4 \cdot 10^{-6}$ mol cm^{-3}) dendritisch ohne ebene Begrenzungsflächen. Über Versuche in diesem Bereich wird an anderer Stelle der Arbeit berichtet. Zunächst sollen Messungen beschrieben werden, die bei Konzentrationsdifferenzen von etwa $0{,}1 \cdot 10^{-3} \ldots 1{,}2 \cdot 10^{-3}$ mol cm^{-3} vorgenommen wurden.

Abb.14 zeigt das grob vereinfachte Schema eines Dendriten. Die hier benutzten Bezeichnungen gehen aus der Abbildung hervor. Bei den Geschwindigkeitsmessungen wird nur das Wachstum des Hauptastes in x-Richtung in die freie Lösung berücksichtigt.

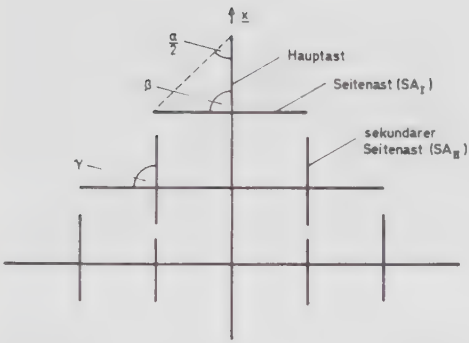
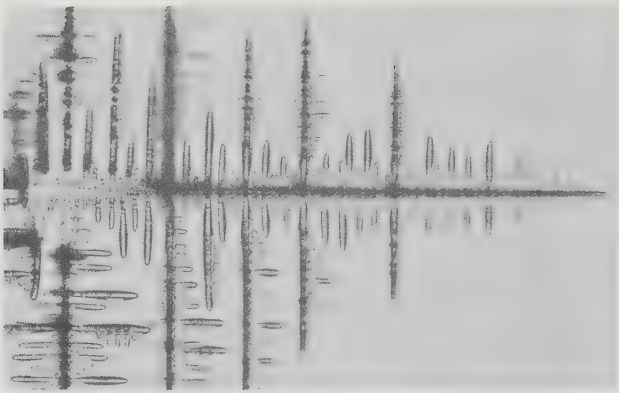


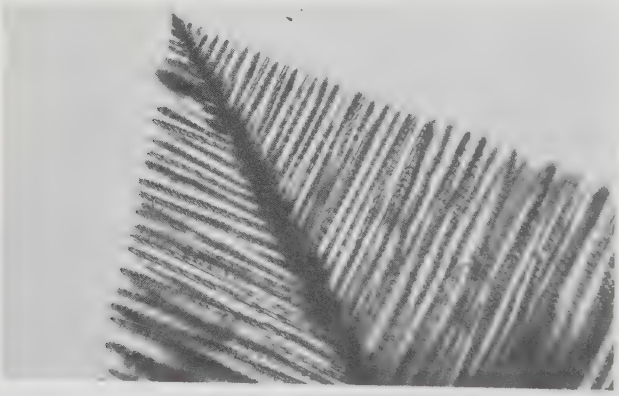
Abb. 14:
Vereinfachtes Schema eines NH_4Cl-Dendriten; Hauptwachstumsrichtung ist die x-Richtung.

Man beobachtet drei stationäre Wachstumsformen und eine reproduzierbare periodische, instationäre Form. Abb.15 zeigt die stationären Formen, die sich unterscheiden in der kristallographischen Richtung der Haupt- und Seitenäste, in deren relativen Winkeln ß und in der Symmetrie der Seitenast-Anordnung. Die Formen benennen wir hier nach der Wachstumsrichtung des Hauptastes.

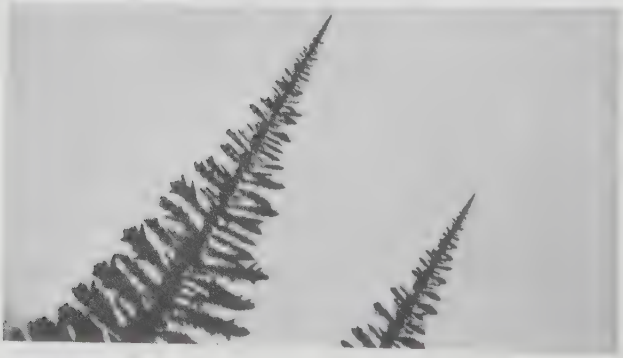
Die <100>-Form zeigt nur rechte Winkel zwischen den Ästen ($\beta = \gamma = 90^{\circ}$). Die Seitenäste zeigen auch in <100>-Richtungen; man beobachtet eine vierzählige Symmetrie mit der Hauptastrichtung als Symmetrieachse. Abgesehen von einer Verarmungszone hinter der Hauptastspitze, beträgt der "Öffnungswinkel" α beim frei wachsenden <100>-Dendriten



a



b



c

Abb. 15:

Stationäre Wachstumsformen von NH_4Cl; 25°C; Vergrößerung 100-fach.

a) <100>-Form, $\Delta c = 2 \cdot 10^{-4}$ mol cm^{-3};

b) <110>-Form, $\Delta c = 8 \cdot 10^{-4}$ mol cm^{-3};

c) <111>-Form $\Delta c = 1{,}2 \cdot 10^{-3}$ mol cm^{-3}.

90°, denn alle <100>-Richtungen sind gleichberechtigt. Die <110>-Form kristallisiert in mehreren Varianten, je nachdem ob die primären (SA_I) oder sekundären (SA_{II}) Seitenäste wiederum in <110>- oder in <100>-Richtungen wachsen. Die folgende Tabelle zeigt die beobachteten Fälle.

<110>- Hauptast			
SA_I	SA_{II}	ß	γ
<110>	<110>	60° und 90°	60° und 90°
<110>	<100>	60° und 90°	45° und 90°
<100>	<100>	45° und 90°	90°

Die Richtungen unter verschiedenen Winkeln sind gleichberechtigt und treten meistens gemeinsam auf. Man beobachtet im allgemeinen eine zweizählige Symmetrie. Die <111>-Form zeigt mit <111>-Seitenästen ($ß = 70,5^{\circ}$) eine dreizählige Symmetrie. Der Öffnungswinkel α hängt von der Übersättigung ab und ist stets kleiner als etwa 30°. Als Seitenäste treten noch <110>-Richtungen ($ß = 35,3^{\circ}$) auf; <100>-Richtungen wurden nur bei sekundären Seitenästen beobachtet.

Die instationäre, periodische Form (=<100> i) (sh.Abb.16) wächst in <100>-Richtung. Während einer Periode verhält sie sich zunächst wie die stationäre <100>-Form, jedoch nimmt die Wachstumsgeschwindigkeit stetig zu. Nach einer übersättigungsabhängigen Zeitspanne spaltet die Spitze sodann in zwei

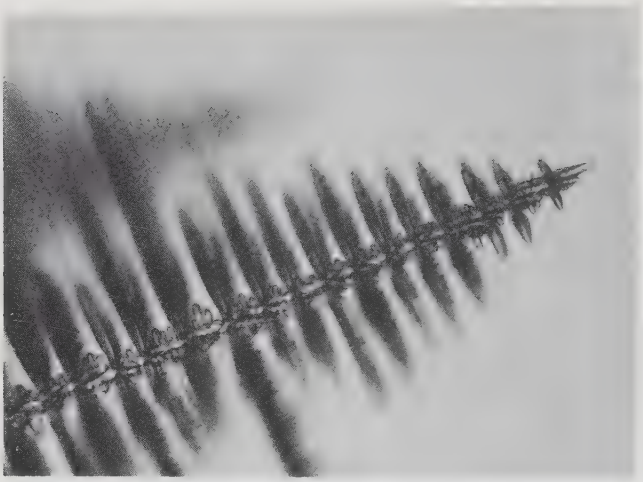


Abb. 16:
Periodische Wachstumsform von NH_4Cl (<100>i-Form); 25°C; $\Delta c = 5 \cdot 10^{-4}$ mol cm^{-3}; Vergrößerung 100-fach.

bis vier parallel wachsende Spitzen auf, die miteinander konkurrieren und von denen eine "überlebt" und eine neue Periode beginnt. Zugleich mit der Aufspaltung entstehen<100>- oder <100>i-Seitenäste. Die <100>-Form ist als <100>i-Form mit unendlich langer Periode aufzufassen. Eine vollkommen analoge Wachstumsform fand KAHLWEIT bei Ammoniumbromid [4].

Das Ergebnis der Geschwindigkeitsmessungen in wäßriger Lösung bei $T_o = 25°C$ zeigt Abb.17. Die Existenzbereiche der Wachstumsformen (als Hauptast) sind oberhalb der Abszisse angedeutet. Der erste Teil der Kurve gilt für die <100>-Form, die mit einer quadratischen Abhängig-

keit von der Konzentrationsdifferenz wächst, $v = \Omega(c - c_\infty)^2$. Die Ausgleichsrechnung ergibt

$$\Omega = 2{,}9 \cdot 10^4 \text{ cm}^7\text{mol}^{-2}\text{sec}^{-1} \qquad \text{(II,23)}$$

<100>-Form, $\Delta c \leq 4{,}38 \cdot 10^{-4}$ mol cm^{-3}

Beim Übergang von der <100>-Form zur <100>i-Form hat die Geschwindigkeitskurve einen Knickpunkt, denn im Bereich der periodischen Form ist die über jeweils eine Periode gemittelte Wachstumsgeschwindigkeit unabhängig von Δc.

Einen zweiten Knickpunkt findet man beim Übergang von der <100>i-Form zur <110>-Form, deren Wachstumsgeschwindigkeit wiederum von Δc abhängt. Die genaue Charakteristik dieser Abhängigkeit können wir nicht angeben. Es ist

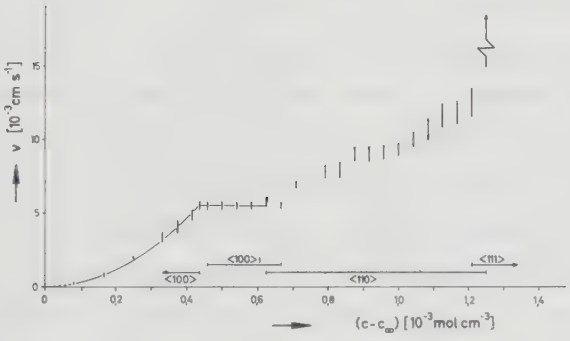


Abb. 17:
Wachstumsgeschwindigkeit v von NH_4Cl-Dendriten in Abhängigkeit von der Konzentrationsdifferenz bei 25°C; die Existenzbereiche der verschiedenen Wachstumsformen sind über der Abszisse angedeutet.

nicht auszuschließen, daß die <110>-Form ähnlich wie <100> mit <100>i eine zusammengesetzte Abhängigkeit zeigt, da die Schulter in der Kurve bei $\Delta c = 0{,}9 \ldots 1{,}0 \cdot 10^{-3}$ mol cm^{-3} reproduzierbar ist. Die mikroskopische Beobachtung erlaubte keine Entscheidung dieser Frage.

Die Geschwindigkeit der <111>-Form im Bereich hoher Konzentrationsdifferenzen wurde von KAHLWEIT gemessen [20]. Sie ist wesentlich größer, beträgt bei $\Delta c = 1{,}22 \cdot 10^{-3}$ mol cm^{-3} $80 \cdot 10^{-3}$ cm sec^{-1} und hängt wahrscheinlich linear von der Übersättigung ab.

Ob die Kurve der Wachstumsgeschwindigkeit beim Übergang <100>i → <110> und <110> → <111> einen Knickpunkt hat oder eine Unstetigkeitsstelle (wie etwa bei Ammoniumoxalat beobachtet), läßt sich nicht eindeutig entscheiden.

Eine Möglichkeit, das dendritische Wachstum und das Wachstum mit glatten Flächen gleichzeitig zu beschreiben, bietet das weiter oben diskutierte Modell der Stufengenerierung an Kanten bzw. Ecken und anschließenden Stufenwanderung. Wenn man annimmt, daß sich die Stufen parallel zur beobachteten Fläche mit der Geschwindigkeit w fortbewegen, so kommt eine makroskopisch glatte Fläche dadurch zustande, daß w groß ist im Vergleich zur Entstehungsfrequenz J neuer Stufen. Dann richtet sich die Abhängigkeit der Wachstumsgeschwindigkeit von der Übersättigung nach der Änderung von J mit Δc.

Ein Dendrit entsteht dann, wenn w vergleichbar wird mit J, bei einer Schichtung der sich ausbreitenden Ebenen senkrecht zur Wachstumsrichtung. In diesem Fall ist für die resultierende äußere Form auch die Änderung von w mit äußeren Parametern bedeutsam. Ein solcher Parameter ist zum Beispiel die Übersättigung. Es sei angenommen (Abb.18), eine Dendritenspitze wachse mit der Geschwindigkeit v in die freie Lösung der konstanten Konzentration c. Dann stellt sich an der vordersten Spitze ein konstanter Öffnungswinkel ζ ein, dessen Wert durch J und w gegeben ist. Hinter der vordersten Spitze bildet sich ein Konzentrations-Verarmungsgebiet aus, das eine Verringerung von w bewirkt. Dadurch wird ζ kontinuierlich kleiner, und die Grenzfläche erscheint gekrümmt. Noch weiter hinter der Spitze ist die

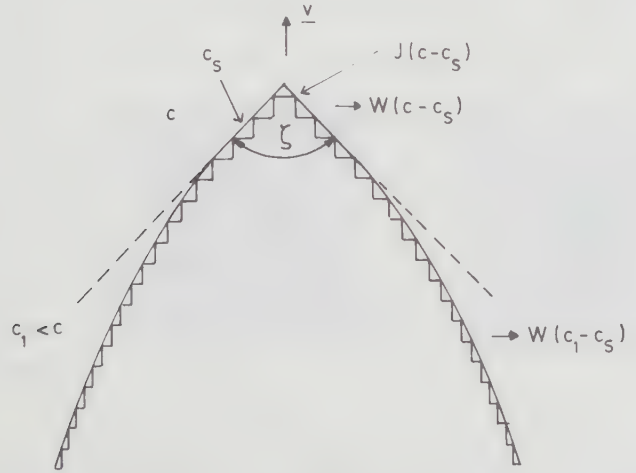


Abb. 18: Schema zum Modell der Entstehung einer gekrümmten Dendritenspitze.

Wirkung der Spitze als Konzentrationssenke nicht mehr merklich, und es kann in einer zu v äquivalenten Gitterrichtung wieder zur Entstehung neuer Ebenen kommen. Dadurch wird ein Seitenast gebildet.

Da in unseren Experimenten der Krümmungsradius r der wachsenden Hauptäste einen ähnlichen Wert hat wie allgemein angenommen die Diffusionsschichtdicke ($r = 10^{-4}$... 10^{-5} cm), sollte man in diesem Bild über eine endliche Strecke hinter der Spitze einen festen Winkel ζ erwarten. Dies finden wir in Beobachtungen bestätigt. Abb.19 zeigt einen Kristall kurz nach seiner Entstehung bei sehr niedriger Konzentrationsdifferenz ($\Delta c \approx 0{,}02 \cdot 10^{-3}$ mol cm^{-3}).

Abb.19:
NH_4Cl-Dendrit kurz nach seiner Entstehung; $T_o = 25^oC$;
$\Delta c \approx 2 \cdot 10^{-5}$ mol cm^{-3}; fotografiert in zwei Schärfeebenen;
200-fache Vergrößerung.

Die Dendritenspitzen in Abb.19a sind nicht völlig abgerundet, und in der Draufsicht (Abb.19b) auf eine andere Spitze desselben Kristalls sind deutlich vier feine Linien zu erkennen, die sich in der Mitte, also der Spitze, treffen. Es handelt sich hier um die <100>-Form; deshalb findet man eine vierzählige Symmetrie im Querschnitt.

In diesem Modell läßt sich der Übergang zu anderen stationären Formen durch die Annahme beschreiben, daß nach Überschreitung einer kritischen Übersättigung ein zu einer anderen kristallographischen Richtung gehöriges Parameterpaar J', w' wirksam wird.

Auch ohne genauere Aussage über den Stufenbildungsmechanismus erscheint es plausibel anzunehmen, daß die Stufenbildungsfrequenz eine andere Übersättigungsabhängigkeit zeigt als die Wanderungsgeschwindigkeit der Stufen. Der Öffnungswinkel sollte dann von der Übersättigung abhängen. Zur Überprüfung dieser Aussage haben wir die Krümmung der Hauptastspitzen in Abhängigkeit von der Konzentrationsdifferenz im Existenzbereich der <100>- und der <100>i-Form gemessen. Die direkte Bestimmung von ζ gelingt nicht wegen der begrenzten Auflösung des Mikroskops (infolge großen Objektabstandes und der damit verbundenen geringen Objektivapertur).

Wir näherten die Spitze durch eine Parabel $y = a \cdot x^2$ an und bestimmten deren Krümmungsradius $r = 1/2\,a$. r ist

dann ein Maß für ζ. In Abb.20 ist als Ergebnis der Messungen r gegen $1/\Delta c$ aufgetragen. Die Abhängigkeit für die <100>-Form läßt sich gut durch eine Gerade durch den Nullpunkt darstellen, während der Krümmungsradius der <100>i-Form unabhängig ist von der Übersättigung. Es gilt demnach

$$r = \Omega_r \cdot \frac{1}{\Delta c} \qquad \text{(II,24a)}$$

<100>-Form, $\Delta c \leq 4{,}38 \cdot 10^{-4}$ mol cm^{-3}

mit einem Wert der Konstante $\Omega_r = (1{,}1 \pm 0{,}1) \cdot 10^{-8}$ mol cm^{-2} sowie

$$r = \text{konst.} \approx 0{,}3\ \mu\text{m} \qquad \text{(II,24b)}$$

<100>i-Form, $\Delta c > 4{,}38 \cdot 10^{-4}$ mol cm^{-3}

Wenn wir nun in einer weiteren Idealisierung die Dendritenspitze als Halbkugel mit dem Radius r ansehen, so gilt

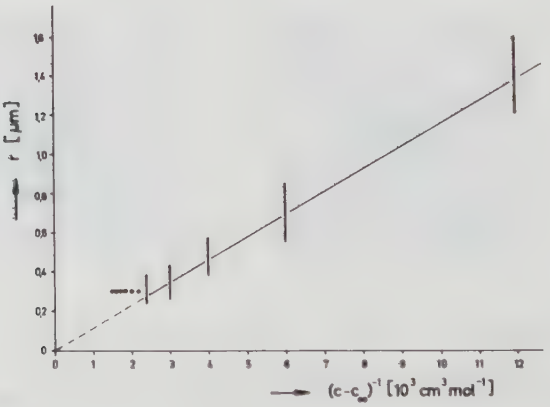


Abb.20:
Krümmungsradius r der Dendritenspitzen von NH_4Cl in Abhängigkeit von der reziproken Konzentrationsdifferenz; 25°C; Striche = <100>-Form, Punkte = <100>i-Form.

für diffusionsbestimmtes Wachstum (sh. auch Gl.I,4)

$$v = j \cdot V_m = \frac{D V_m}{r} \Delta c \qquad \text{(II,25)}$$

und mit (II,24a)

$$v = \frac{D V_m}{\Omega r} (\Delta c)^2 \qquad \text{(II,26)}$$

<100>-Form, $\Delta c \leq 4{,}38 \cdot 10^{-4}$ mol cm^{-3}

Diese quadratische Abhängigkeit finden wir für die <100>-Form bestätigt (sh. Abb.17).

Für quantitative Vergleiche ist es realistischer, die Spitze als Rotationsparaboloid anzusehen. Für diesen Fall hat IVANTSOV [21] für die Erstarrung einer Schmelze mit dem Wärmetransport als geschwindigkeitsbestimmendem Schritt eine Lösung des Diffusionsproblems angegeben. Hierin ist v implizit gegeben durch

$$V_m \cdot \Delta c = -p \exp(p)\, Ei(-p) \qquad \text{(II,27)}$$

mit

$$p = \frac{r v}{2 D}$$

mit der EULERschen Konstante $\gamma = 0{,}5772$. In unseren Experimenten gilt $p \approx 10^{-2} \ll 1$, und (II,27) vereinfacht sich zu

$$V_m \cdot \Delta c = -p(\ln p + \gamma) \qquad \text{(II,28)}$$

Wie im Anschluß an Gl.(I,4) erläutert, muß bei Anwendung der Gl.(II,28) beachtet werden, daß (II,28) nur das Produkt (v•r) liefert. In Abb.21 sind die aus den Abb.17 und 20 stammenden Meßwerte als (v•r) gegen die Konzentrationsdifferenz aufgetragen. Die durchgezogene Kurve gehorcht der Gl.(II,28), mit V_m = 35,0 $cm^3 mol^{-1}$ [19] und einem der Literatur [22] entnommenen Wert für den Diffusionskoeffizienten in der gesättigten Lösung von D = $2{,}0 \cdot 10^{-5}$ $cm^2 sec^{-1}$. Wenn man berücksichtigt, daß die Messung der Krümmungsradien wohl zu große, nicht aber zu kleine Werte (verglichen mit den wahren Werten) ergeben kann, so kann festgestellt werden, daß die Gl.(II,28) die experimentellen Befunde gut beschreibt. Um aus dieser Übereinstimmung jedoch die Aussage ableiten zu können, das Wachstum der <100>-Form

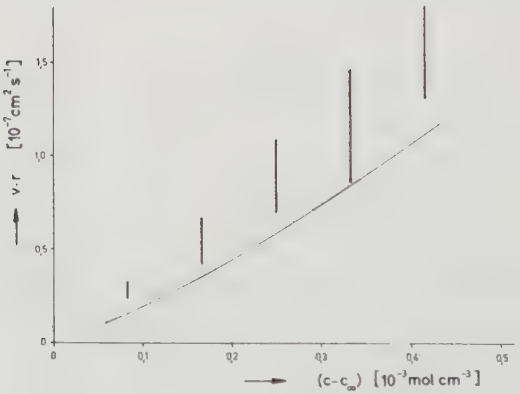


Abb.21:
Produkt aus Wachstumsgeschwindigkeit v und Krümmungsradius r von NH_4Cl-Dendriten in Abhängigkeit von der Konzentrationsdifferenz; 25°C.

sei diffusionsbestimmt, muß die Gültigkeit der Gl.(I,6) überprüft werden. Gl.(I,6) lautet mit (I,7) und (II,24a) für einen 1-1-Elektrolyten

$$v = \frac{D V_m (\Delta c)^2}{\Omega_r} \left(1 - \frac{\sigma V_m c_\infty}{RT \Omega_r}\right) \qquad (II,29)$$

Mit σ = 50 erg cm^{-2} und den früher angegebenen Werten für D, c_∞ und Ω_r (aus Abb.20) ergibt sich hieraus für $T_o = 25^oC$

$$v = \Omega''(\Delta c)^2 = 6{,}2 \cdot 10^4 (\Delta c)^2 \quad cm^7\ mol^{-2}\ s^{-1} \qquad (II,30)$$

Der Wert des Vorfaktors Ω'' ist zu vergleichen mit dem experimentellen Befund in Gl.(II,23) von $\Omega = 2{,}9 \cdot 10^4$. Ω'' würde mit Ω identisch, wenn in Gl.(II,29) ein Wert für die Grenzflächenspannung von $\sigma \approx 600$ eingesetzt würde.

Der Einfluß der Diffusion der Gitterbausteine zur Grenzfläche läßt sich unabhängig überprüfen durch gezielte Veränderung des Diffusionskoeffizienten in der Lösung. Wir führten Messungen in einer H_2O-Glycerin-Mischung durch mit 30 g Glycerin/100 cm^3 Lösung. Glycerin beeinflußt, wie allgemein anerkannt, die Kristallisationsreaktion nicht merklich. Die Sättigungskonzentration von NH_4Cl ändert sich nach Glycerinzugabe; die entsprechenden Werte hat KAHLWEIT [20] durch potentiometrische Titration bestimmt. In derselben Arbeit hat KAHLWEIT die Äquivalentleitfähigkeit Λ von $4 \cdot 10^{-3}$ mol cm^{-3} NH_4Cl in H_2O-Glycerinmischungen als

Funktion der Glycerinkonzentration gemessen. Wir nehmen die relative Änderung der Leitfähigkeit als Maß für die relative Änderung des Diffusionskoeffizienten. Hiermit gilt für unsere Versuche in Gegenwart von Glycerin $D_{gl} = 1{,}1 \cdot 10^{-5}\ cm^2 sec^{-1}$.

Abb.22 zeigt das Ergebnis der Geschwindigkeitsmessungen in Abhängigkeit von der Konzentrationsdifferenz. Zum Vergleich ist die Kurve für das Wachstum in rein wäßriger Lösung (aus Abb.17) gestrichelt eingezeichnet. Auch in glycerinhaltiger Lösung wachsen die Dendriten bei niedrigen Konzentrationsdifferenzen in der <100>-Form mit parabolischer Abhängigkeit. Die Wachstumskonstante ist jedoch erniedrigt. Sie beträgt

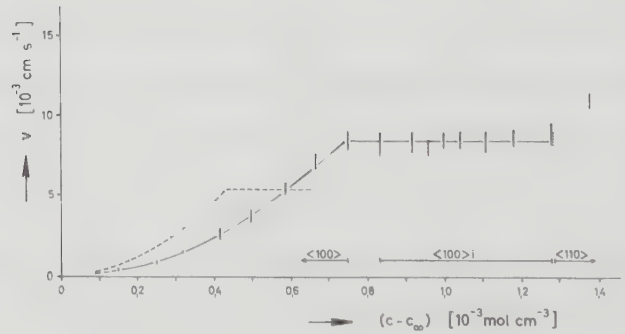


Abb.22:

Wachstumsgeschwindigkeit v von NH_4Cl-Dendriten in glycerinhaltiger Lösung in Abhängigkeit von der Konzentrationsdifferenz; 30 g Glycerin/ 100 cm^3 Lösung; 25°C; die Existenzbereiche der verschiedenen Wachstumsformen sind oberhalb der Abszisse angedeutet.

$$\Omega_{gl} = 1{,}6 \cdot 10^{4}\ \mathrm{cm^{7}mol^{-2}sec^{-1}} \qquad \text{(II,31)}$$

<100>-Form, $\Delta c \leq 0{,}75 \cdot 10^{-3}$ mol $\mathrm{cm^{-3}}$

Damit ist das Verhältnis der Wachstumskonstanten in rein wäßriger und in glycerinhaltiger Lösung identisch mit dem Verhältnis der Diffusionskoeffizienten,

$$\frac{\Omega}{\Omega_{gl}} = \frac{D}{D_{gl}} = 1{,}8 \qquad \text{(II,32)}$$

Der Wechsel zur <100>i-Form sowie der Wechsel zur <110>-Form finden im Vergleich zur reinen Lösung bei höheren Übersättigungen statt.

Auch für das Wachstum in der Glycerin-Lösung ist die Gl.(II,24a) für den Krümmungsradius erfüllt (sh.Abb.23). Die Konstante hat hier den Wert $\Omega_{r\,gl} = (1{,}2 \pm 0{,}1)\ 10^{-8}$ mol $\mathrm{cm^{-2}}$ und stimmt innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen mit dem Wert für die reine Lösung überein. Damit ist der Öffnungswinkel ζ und also im oben diskutierten Modell das Verhältnis von J zu w vom Diffusionskoeffizienten im Bereich von $D = 1 \ldots 2 \cdot 10^{-5}$ $\mathrm{cm^{2}sec^{-1}}$ unabhängig. Vergleicht man nun - wie das in Abb.21 für die reine Lösung geschehen ist - wiederum die Gl.(II,28) mit den Messungen, so ergibt sich eine vollkommen analoge Aussage, wie die Abb.24 zeigt.

Wie die Konstanz des Krümmungsradius r für die periodische Form zeigt, gibt es offenbar einen kritischen Krüm-

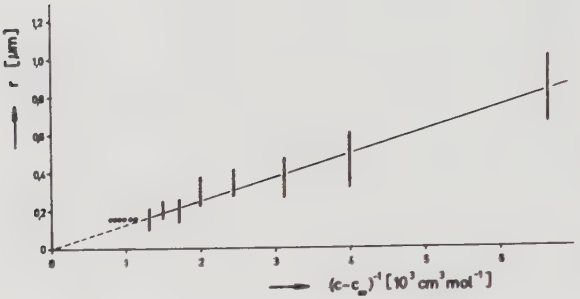


Abb.23:
Krümmungsradius r der Dendritenspitzen von NH_4Cl in glycerinhaltiger Lösung in Abhängigkeit von der reziproken Konzentrationsdifferenz; 30 g Glycerin/100 cm^3 Lösung; 25°C; Striche = <100>-Form, Punkte = <100>i-Form.

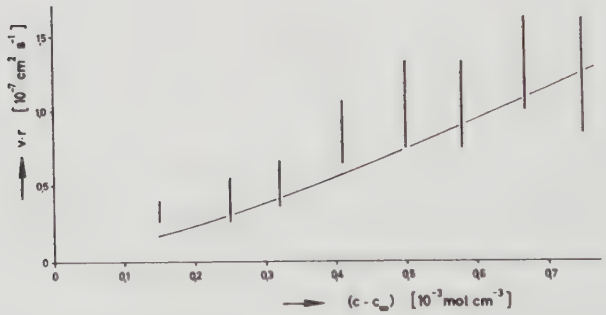


Abb.24:
Produkt aus Wachstumsgeschwindigkeit v und Krümmungsradius r von NH_4Cl-Dendriten in glycerinhaltiger Lösung in Abhängigkeit von der Konzentrationsdifferenz; 30 g Glycerin/100 cm^3 Lösung; 25°C.

mungsradius r_{min}, bei dessen Unterschreitung das Verhältnis J/w aufgrund der hohen Flußdichte so groß wird, daß an mehr als einer definierten Stelle der Dendritenspitze Stufenbildung möglich wird. Die Folge ist die gleichzeitige Bildung von Seitenästen und mehreren Hauptästen. Durch die erhöhte Keimbildung gibt es eine kurzzeitig erhöhte Konzentrationsverarmung. Infolgedessen wächst ein Hauptast (nämlich derjenige, der zufällig am weitesten in die freie Lösung ragt) zunächst in <100>-Form. Da die Verarmung durch Diffusion aus der freien Lösung wieder abgebaut wird, nimmt sein Krümmungsradius bei gleichzeitiger beschleunigter Bewegung ab, bis der kritische Wert unterschritten und die Spitze wieder instabil wird.

Ein Vergleich von Abb.23 mit Abb.20 zeigt, daß r_{min} durch Erniedrigung des Diffusionskoeffizienten erniedrigt wird. Wegen der identischen Übersättigungsabhängigkeit des Krümmungsradius für Werte $r > r_{min}$ wird damit der Existenzbereich der <100>-Form bezüglich der Übersättigung in glycerinhaltiger Lösung erweitert (vgl. Abb.22).

Sodann haben wir die Zeit zwischen aufeinanderfolgenden Instabilitäten der Hauptäste gemessen. Abb.25 zeigt die Periodendauer als Funktion der Konzentrationsdifferenz. Die Dauer einer Periode nimmt mit steigender Übersättigung ab. Dies mag ein Hinweis darauf sein, daß im Existenzbereich der <100>i-Form zwar die mittlere Wachstumsgeschwindigkeit konstant bleibt, daß aber die Menge der kristallisierten

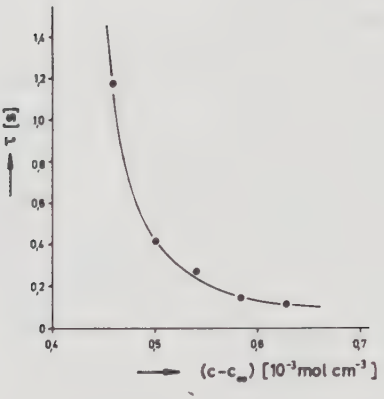


Abb.25:
Zeit τ zwischen aufeinanderfolgenden Instabilitäten der <100>i-Form von NH_4Cl in Abhängigkeit von der Konzentrationsdifferenz; 25°C.

Substanz pro Zeiteinheit (= $\dot{n}$) weiter zunimmt, da die Anzahl der neu gebildeten Seitenäste pro Zeiteinheit wächst.

III. AMMONIUMCHLORID-DENDRITEN BEI SEHR KLEINEN ÜBERSÄTTIGUNGEN

Die meisten Kristalle, bei denen bei höheren Übersättigungen ein dendritisches Wachstum beobachtet wird, kristallisieren bei hinreichend niedrigen Übersättigungen mit ebenen Begrenzungsflächen. Mit dieser Beobachtung ist die Frage nach der Gleichgewichtsform der Kristalle verbunden. In der Regel zeigen Kristalle bereits bei sehr langsamem Wachstum die Gleichgewichtstracht, wenn sich auch der Habitus in diesem Fall vom Gleichgewichtshabitus unterscheidet.

Die Gleichgewichtsform von Ammoniumchlorid ist nicht bekannt. Umlösungsexperimente von HOHMANN [23], in denen NH_4Cl-Dendriten mehrere Tage lang bei konstanter Temperatur in gesättigter Lösung alterten, zeigten zwar eine Auflösung der Dendritenstruktur zugunsten eiförmiger Einzelkristalle, eine Tendenz zur Ausbildung ebener Flächen war jedoch nicht zu erkennen. Andererseits erscheint uns eine kugelige Gleichgewichtsform als unwahrscheinlich, da man aufgrund der Gittersymmetrie eine diskontinuierliche Änderung der Grenzflächenspannung mit den kristallographischen Richtungen erwarten sollte.

Wir führten an NH_4Cl bei niedrigen Konzentrationsdifferenzen ($\Delta c = 0{,}83 \cdot 10^{-5} \ldots 6{,}3 \cdot 10^{-5}$ mol cm^{-3}) Versuche mit annähernd kugelförmigen Ausgangskristallen durch, die wir durch vorherige teilweise Auflösung herstellten. Abb.26

zeigt die zeitliche Entwicklung in einem typischen Experiment. Die Ausgangskugel hat einen Radius ρ_o von etwa 5 µm. Praktisch sofort nach Wachstumsbeginn zeigt sich eine Anisotropie der Wachstumsgeschwindigkeit, die zur Ausbildung von Dendritenästen führt. In der Abbildung handelt es sich um <100>-Äste. Die Asymmetrie in der Länge der Dendritenäste ist durch Aufliegen des Kristalls auf dem Küvettenboden bedingt.

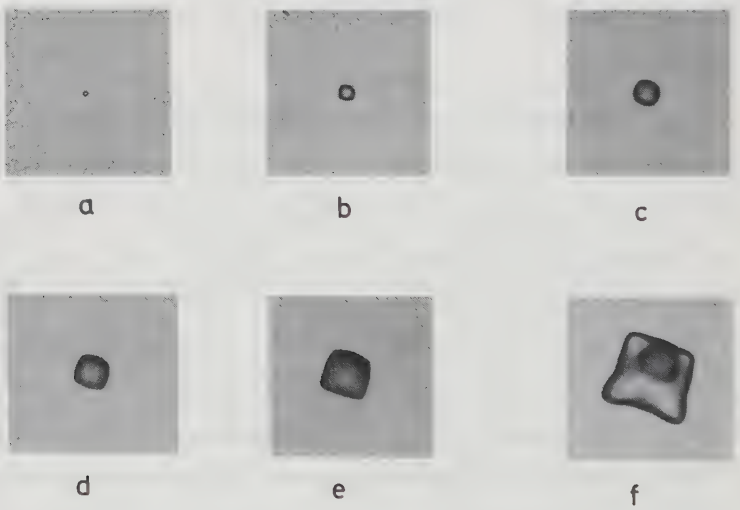


Abb.26:

Entwicklung eines kugelförmigen NH_4Cl-Kristalls zum Dendriten der <100>-Form; 25°C; $\Delta c = 8 \cdot 10^{-6}$ mol $cm^{-3} \triangleq \frac{c_\infty}{c - c_\infty} = 700$; Durchmesser des Ausgangskristalls etwa 10 µm.

a : 0 min b : 0,5 min c : 1,5 min
d : 5 min e : 10 min f : 20 min

Bereits in diesem Übersättigungsbereich treten embryonal Dendritenarme in <110>- und <111>-Richtungen auf. Dies zeigt Abb.27, die bei derselben Übersättigung wie Abb.26 entstand, in der jedoch der Radius des Ausgangskörpers einen größeren Wert von ρ_o = 25 µm hatte. Diese Tatsache ist deshalb bemerkenswert, weil die <110>- und <111>-Richtungen als stationäre Wachstumsformen erst bei wesentlich

Abb.27:
Entwicklung eines kugelförmigen NH_4Cl-Kristalls zum Dendriten mit Ansätzen von <100>-, <110>- und <111>-Formen; 25°C; $\Delta c = 8 \cdot 10^{-6}$ mol $cm^{-3} \triangleq \frac{c_\infty}{c - c_\infty} = 700$; Durchmesser des Ausgangskristalls etwa 50 µm.

a : 0 min b : 1 min c : 2 min
d : 3 min e : 5 min f : 10 min

höheren, relativ scharf definierten Übersättigungen zu beobachten sind. Ob nur <100>-Richtungen oder auch die anderen Richtungen entwickelt werden, hängt von den Versuchsbedingungen ab. Zu jeder Übersättigung im oben angegebenen Bereich gibt es einen kritischen Radius ρ^* des Ausgangskristalls, oberhalb dessen Dendritenäste jeder der drei auftretenden Richtungen und unterhalb dessen nur <100>-Äste entstehen. In Abb.28 ist ρ^* gegen die reziproke Übersättigung $c_\infty/(c - c_\infty)$ aufgetragen. Die Abhängigkeit läßt sich durch eine Gerade beschreiben mit der Steigung

$$\frac{\Delta\rho^*}{\Delta\left(\frac{c_\infty}{c - c_\infty}\right)} = 3{,}7 \cdot 10^{-6}\ \text{cm} \qquad \text{(III,1)}$$

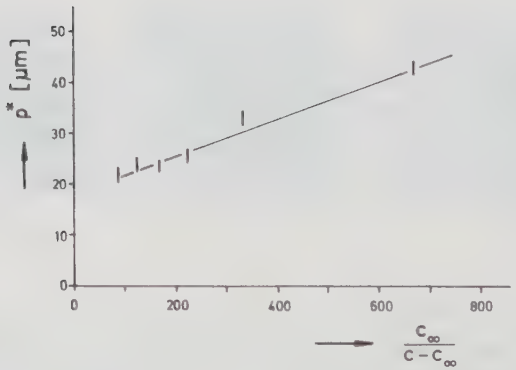


Abb.28:
Kritischer Radius ρ^* zur Ausbildung von <110>- und <111>-Formen an kugelförmigen NH_4Cl-Kristallen in Abhängigkeit von $\frac{c_\infty}{c - c_\infty}$; 25°C.

Eine Extrapolation der Geraden nach $1/\Delta c \to 0$ erscheint uns nicht sinnvoll, da die Dendritenastbildung bei hohen Übersättigungen möglicherweise von anderen Parametern bestimmt wird als in dem hier erfaßten Bereich. Die aus einem Ausgangskristall vom Radius $\rho < \rho^*$ und einem solchen mit $\rho > \rho^*$ später entstehenden <100>- Hauptäste sind identisch, wie das beispielsweise aus einem Vergleich zwischen Abb.29a und 29b zu ersehen ist.

Man kann nun versuchsweise den Beginn dendritischen Wachstums aus dem kugelförmigen Kristall als Zusammenspiel ansehen zwischen Wachstumskinetik und erhöhter Sättigungskonzentration an gekrümmten Grenzflächen. Denkt man sich nämlich an der Oberfläche eines wachsenden kugelförmigen Kristalls eine konvexe Störung, so wird die Flußdichte der andiffundierenden Teilchen und damit die Wachstumsgeschwindigkeit an dieser Stelle erhöht. Gleichzeitig wird aber nach der GIBBS-THOMSONschen Gleichung (I,5) auch die Sättigungskonzentration an dieser Stelle erhöht und damit der Konzentrationsgradient erniedrigt. Diese beiden Effekte konkurrieren miteinander: Bei genügend kleinem Krümmungsradius der Störung überwiegt die Erhöhung der Sättigungskonzentration und die Störung verschwindet wieder. Ist jedoch der Krümmungsradius hinreichend groß, überwiegt die Erhöhung der Flußdichte, und es kommt zu einer Verstärkung der Störung.

a

b

Abb.29:

NH_4Cl-Dendriten, die aus einem kugelförmigen Kristall mit unterkritischem (a) und überkritischem (b) Radius entstanden; $25^{o}C$; $\Delta c = 3 \cdot 10^{-5}$ mol cm^{-3}.

Die ersten Rechnungen hierzu wurden von MULLINS und SEKERKA [6] für kugelförmige Partikeln durchgeführt. Als wesentliche Näherungen bzw. Voraussetzungen gehen in die Rechnung ein:

1. diffusionsbestimmtes Wachstum;
2. niedrige Übersättigung, so daß anstatt der zeitabhängigen Diffusionsgleichung die zeitunabhängige LAPLACE-Gleichung benutzt werden darf;
3. vollständig isotrope Grenzflächenspannung;
4. Gültigkeit der linearisierten GIBBS-THOMSON-Gleichung;
5. kleine Störungen.

Die Kugeloberfläche wird (in Polarkoordinaten) durch

$$\rho(\theta,\phi) = \rho_o + \delta \cdot Y_\ell^m(\theta,\phi) \qquad \text{(III,2)}$$

beschrieben, worin ρ_o den Radius der ungestörten Fläche, δ die Amplitude und Y_ℓ^m Kugelflächenfunktionen bezeichnet. Die Wahl von Kugelflächenfunktionen zur Beschreibung der Störung ist deshalb zweckmäßig, weil sie Eigenfunktionen des Winkelanteils der LAPLACE-Gleichung

$$\nabla^2 c = 0 \qquad \text{(III,3)}$$

sind. Für die Sättigungskonzentration wird

$$c_s(\theta,\phi) = c_\infty\left(1 + \frac{\sigma V_m}{RT\rho}\right) \qquad \text{(III,4)}$$

angesetzt. Durch Verbindung von Gl.(III,4) mit (III,2) erhält man

$$c_s = c_\infty \{1 + \frac{\sigma V_m}{RT \rho_o} + \frac{\delta \sigma V_m}{RT \rho_o^2} [\ell(\ell+1) - 2] Y_\ell^m\} \; ; \; \ell \geq 2 \qquad (III,5)$$

worin ℓ die Ordnung der Kugelflächenfunktion bezeichnet. Mit den Randbedingungen (III,5) und (der Konzentration in unendlicher Entfernung) $c(\infty) = c$ wird eine Lösung der Differentialgleichung (III,3) gesucht.

Die zeitliche Änderung des Radius beträgt wegen (III,2)

$$\dot{\rho} = \dot{\rho}_o + \dot{\delta} Y_\ell^m \qquad (III,6)$$

Andererseits gilt für diffusionsbestimmtes Wachstum

$$j = \frac{\dot{\rho}}{V_m} = D \left.\frac{\partial c}{\partial \rho}\right|_{\rho=\rho'} \qquad (III,7)$$

worin ρ' den Ort der gestörten Grenzfläche bezeichnet. Berechnet man nun $(\partial c/\partial \rho)$ aus der Lösung von (III,3) und setzt für

$$\dot{\rho}_o = \frac{D V_m}{\rho_o} (c - c_o) \; ; \; c_o = c_s(\rho=\rho_o) \qquad (III,8)$$

so folgt schließlich

$$\dot{\delta} = \frac{D V_m}{\rho_o^2} (c - c_\infty)(\ell - 1)\{1 - \left[\frac{(\ell+1)(\ell+2) + 2}{2}\right] \frac{r_c}{\rho_o}\} \delta \; ; \; \ell \geq 2 \qquad (III,9)$$

worin

$$r_c = \frac{\sigma V_m c_\infty}{RT(c - c_\infty)} \qquad (III,10)$$

wieder den "kritischen Radius" für einen 1-1-Elektrolyten bezeichnet.

Das Vorzeichen von $\dot{\delta}/\delta$ hängt also vom Vorzeichen des Klammerausdrucks in (III,9) ab und damit sowohl von der Größe ρ_o der Partikeln selbst als auch von Größe und Art der Störung (wofür die Ordnung ℓ von Y_ℓ^m ein Maß ist). Ist $\dot{\delta}/\delta$ positiv, so verstärkt sich die Störung, ist $\dot{\delta}/\delta$ negativ, so verschwindet sie wieder. Zu jedem ℓ gehört damit eine übersättigungsabhängige kritische Teilchengröße ρ_ℓ^*, oberhalb derer sich die Störung der Ordnung ℓ verstärkt:

$$\rho_\ell^* = \frac{\sigma V_m}{RT} \cdot \frac{(\ell+1)(\ell+2)+2}{2} \cdot \frac{c_\infty}{c - c_\infty} \; ; \; \ell \geq 2 \qquad \text{(III,11)}$$

Um zu überprüfen, ob Gl.(III,11) den kritischen Radius zur Bildung von dendritischen Instabilitäten an kugelförmigen NH_4Cl-Kristallen beschreibt, benötigen wir weitergehende Informationen über die Ordnung ℓ der Instabilitäten. CHAN [24] hat hierzu Rechnungen durchgeführt, die von folgenden Forderungen ausgehen:

1. Die zu dendritischem Wachstum führenden Störungen (= effektive Störungen) haben dieselben Symmetrieeigenschaften wie die Kristalle.

2. Das Verhältnis V'/A' von relativem Volumengewinn $V' = \Delta A/A$ ist für effektive Störungen groß im Vergleich zu wieder verschwindenden Störungen.

3. Das Verhältnis von Wachstumsgeschwindigkeit der effektiven Störungen zur Wachstumsgeschwindigkeit der ungestörten Kugel ist zu Beginn der effektiven Störung groß gegenüber anderen Störungen.

Hiermit kommt CHAN zu dem Ergebnis, daß die <100>-Dendritenäste aus einer Störung gemäß Gl.(III,2) entstehen, die durch eine Kugelflächenfunktion vierter Ordnung beschrieben wird. Zu den <110>- und <111>-Dendritenästen gehören Kugelflächenfunktionen sechster Ordnung mit verschiedenem Vorzeichen.

Demnach würden <100>-Dendriten aus einem Kugelkristall entstehen, dessen Radius den kritischen Wert gemäß Gl.(III,11) mit $\ell = 4$ überschreitet.

Mit $\sigma = 50$ erg cm^{-2} errechnet man hieraus für $T_o = 25^oC$ und $\Delta c = 6{,}3 \cdot 10^{-5}$ mol cm^{-3} ($\hat{=}\ c_\infty/(c - c_\infty) = 80$) (vgl.Abb.28)

$$\rho_4^* = 0{,}9\ \mu m \qquad (III,12)$$

An Kristallen dieser Größe können Messungen durch lichtmikroskopische Beobachtung nicht mehr vorgenommen werden. Das bedeutet, daß die Kristalle dendritische Instabilitäten zeigen, sobald sie beobachtbare Größe erlangt haben. Da in Abb.28 der kritische Radius zur Bildung von <110>- und <111>-Instabilitäten angegeben ist, gilt $\rho^* = \rho_6^*$. Die Steigung der Geraden in Abb.28 erlaubt zusammen mit Gl.(III,1o) eine Abschätzung der Grenzflächenspannung, denn es gilt

$$\frac{\Delta\varrho^*_6}{\Delta\left(\frac{c_\infty}{c - c_\infty}\right)} = 29\,\frac{\sigma\, V_m}{RT} \qquad \text{(III,13)}$$

Mit (III,1) ergibt sich hieraus ein Wert von σ = 90 erg cm^{-2}. Dieser Wert beträgt etwa das Doppelte des erwarteten Wertes.

CAHN [25] hat die Rechnungen von MULLINS und SEKERKA erweitert, indem er die Grenzflächenenergie als anisotrop einführte. CHAN [24] verband auch mit dieser Arbeit seine oben angeführten Forderungen für Ammoniumchlorid. Dabei erhält er als Ergebnis, daß sich bei Vorliegen einer anisotropen Grenzflächenspannung die Störungen in einer weiteren Eigenschaft unterscheiden: Eine Störung, die sich in Phase mit der Anisotropie der Grenzflächenspannung befindet, bildet sich bei niedrigerer Übersättigung und mit geringerer Wachstumsgeschwindigkeit aus als eine andere Störung, die sich nicht in Phase mit der Anisotropie befindet. Letztere beginnt bei höherer Übersättigung (dann aber schneller) zu wachsen.

IV. DER EINFLUSS VON FREMDSTOFFEN AUF AMMONIUMCHLORID

Eine geeignete dritte Komponente im System NH_4Cl-H_2O beeinflußt (vgl. auch Kapitel I) einerseits bei gegebener Übersättigung die Wachstumsgeschwindigkeit der Dendriten, wobei sie auch die stationäre Wachstumsform verändert. Bei nicht zu hoher Fremdstoffkonzentration werden dabei Formen erzeugt, die bezüglich der mikroskopischen Beobachtung ihr völliges Analogon bei Wachstumsversuchen in rein wäßriger Lösung haben (bei allerdings unterschiedlichen Versuchsbedingungen).

Andererseits gibt es Kombinationen der beiden Parameter Übersättigung und Fremdstoffkonzentration, für die Wachstumsformen beobachtet werden, die sich signifikant von denen in reiner Lösung unterscheiden.

Wir untersuchten den Einfluß von Biuret sowie den der Chloride von Thorium(IV), Eisen(III), Aluminium(III), Lanthan(III) und Lithium(I). Die Fremdstoffkonzentrationen c^F lagen im Bereich $c^F = 10^{-7}...10^{-3}$ mol cm^{-3} Lösung. Die Lösungen der Konzentration c^F wurden dann mit Ammoniumchlorid (wie in allen Untersuchungen dieser Arbeit Merck "Suprapur") in üblicher Weise gesättigt. Wir nahmen keine Korrektur der Löslichkeit vor, was uns wegen der linearen Temperaturabhängigkeit der Sättigungskonzentration von NH_4Cl in H_2O und der verhältnismäßig geringen Temperaturdifferenzen von maximal 21°C gerechtfertigt erschien.

A. Der Einfluß von $FeCl_3$

Wir führten Messungen bei zwei Konzentrationsdifferenzen durch: bei $\Delta c^I = 4{,}2 \cdot 10^{-4}$ mol cm^{-3}, wo in der rein wäßrigen Lösung die <100>-Form stationär ist (vgl.Abb.17) und bei $\Delta c^{II} = 8{,}8 \cdot 10^{-4}$ mol cm^{-3}, wo die <110>-Form stationär wächst. Die Ergebnisse sind in den Abb.30a und b in unterschiedlichem Maßstab dargestellt. Dabei sind wiederum die Existenzbereiche (hier bezüglich der Fremdstoffkonzentration) eingezeichnet.

Das Minimum bei Δc^I (Abb.30a) kommt durch einen Wechsel von der <100>- über die <100>i- zur <110>-Form zustande. Die Entscheidung, ob trotz der Geschwindigkeitsabnahme beim Wechsel zur <110>-Form die Menge $\dot{n}$ der pro Zeiteinheit kristallisierten Substanz zunimmt, muß weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben. Einen Hinweis, daß dies der Fall sein könnte, gibt der Wechsel zur <100>i-Form bei $c^F = 4 \cdot 10^{-7}$ mol cm^{-3}. Für die rein wäßrige Lösung (Kapitel II) hatten wir nämlich festgestellt, daß der Übergang zur <100>i-Form eine Zunahme von $\dot{n}$ ergibt.

In jedem Fall ist mit dem Wechsel zur <111>-Form eine Zunahme der Wachstumsgeschwindigkeit verbunden. Da die <111>-Dendriten einen kleineren Öffnungswinkel haben als die <110>-Dendriten (vgl. Abb.15),liegt die Frage nahe, ob mit der Geschwindigkeitszunahme auch eine Zunahme von $\dot{n}$ verbunden ist. Wir führten deshalb Messungen der elektrischen Leitfähigkeit λ während der Fällung durch. $\dot{\lambda}$ ist ein Maß für $\dot{n}$. Wir benutzten

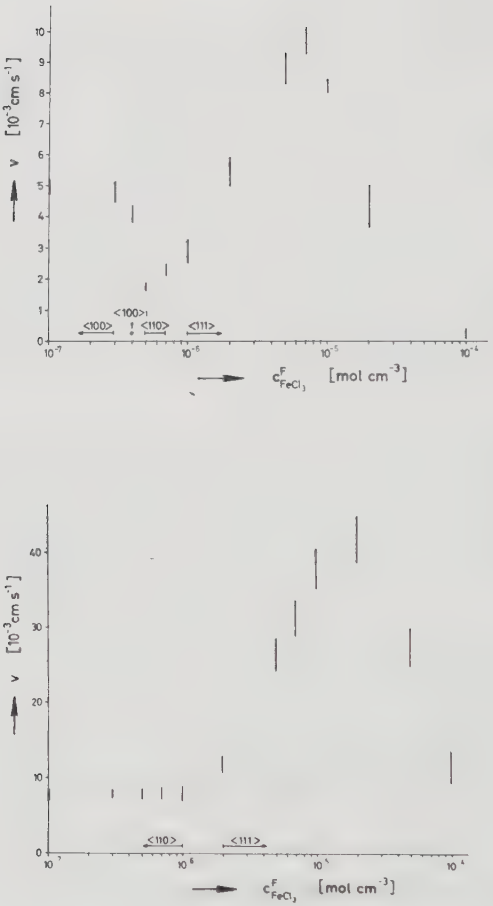


Abb. 30:

Wachstumsgeschwindigkeit v von NH_4Cl-Dendriten in Abhängigkeit vom $FeCl_3$-Gehalt der Lösung; 25°C; die Existenzbereiche der verschiedenen Wachstumsformen sind oberhalb der Abszisse angedeutet.

a) $\Delta c = 4{,}2 \cdot 10^{-4}$ mol cm^{-3};
b) $\Delta c = 8{,}8 \cdot 10^{-4}$ mol cm^{-3}.

eine ringförmige Meßzelle mit ovalem Querschnitt ohne Rührer. Der Rauminhalt betrug 15 cm^3, die Zellkonstante hatte einen Wert von 40 cm^{-1}.

Für Δc^{II} und den Wert der $FeCl_3$-Konzentration c^F_{max} beim Maximum der Geschwindigkeitskurve Abb.30b ($c^F_{max} = 2 \cdot 10^{-5}$ mol cm^{-3}) wurde der Endwert der Leitfähigkeit etwa fünf Minuten nach Kristallisationsbeginn erreicht. Dem steht ein Wert von etwa fünfzehn Minuten in einer rein wäßrigen Lösung derselben Übersättigung gegenüber. Demnach wird durch Eisen(III)-Chlorid die Fällungsgeschwindigkeit von Ammoniumchlorid erhöht.

Die Wirkung von $FeCl_3$ auf die Existenzbereiche der verschiedenen Wachstumsformen kommt für Konzentrationen $c^F \leq c^F_{max}$ der einer Übersättigungserhöhung gleich. Darüber hinaus läßt sich eine Reihenfolge aufstellen, in der das Eisen(III)-Chlorid die Wachstumsformen von NH_4Cl begünstigt:

<111> vor <110> vor <100>i vor <100> (IV,1)

$\Delta c^I = 4{,}2 \cdot 10^{-4}$ mol cm^{-3}

Wenn man zusätzlich noch die Wachstumsformen der Seitenäste (die in verarmter Lösung wachsen) in Betracht zieht, so gilt die Reihenfolge (IV,1) auch für $\Delta c^{II} = 8{,}8 \cdot 10^{-4}$ mol cm^{-3}.

B. Der Einfluß von Biuret, $ThCl_4$, $AlCl_3$, $LaCl_3$ und LiCl

LiCl übt bis zu einer Konzentration von $c^F = 10^{-3}$ mol cm^{-3} keinen Einfluß auf das Dendritenwachstum aus. Die Wirkung von allen anderen untersuchten Fremdstoffen ist qualitativ gleich, wie dies aus der Abb.31 hervorgeht. Der Kurvenverlauf der Wachstumsgeschwindigkeit in Gegenwart von Harnstoff (Abb.3) zeigt, daß auch diese Substanz die am Beispiel des $FeCl_3$ beschriebene Wirkung auf NH_4Cl hat.

Bemerkenswert erscheint, daß der Einfluß von Biuret und Harnstoff mit dem der Kationen in allen Punkten vergleichbar ist. Zur Charakterisierung der Effekte müßten Eigenschaften der Fremdstoffe herangezogen werden, die sowohl Biuret und Harnstoff als auch Th^{4+}, Al^{3+} und La^{3+} zeigen, die sich aber von denen des Li^+ unterscheiden. Eine Deutung könnte darin bestehen, die wasserstrukturbrechende Fähigkeit von Biuret und Harnstoff [26] als solche Eigenschaft anzusehen. Die Wirkung dieser Substanzen auf NH_4Cl, für die MARTELL [9](sh.S.14) einen Mechanismus vorgeschlagen hat, würde dann im Falle der Kationen außer Li^+ von Aquokomplexen [27] übernommen. Th^{4+} und La^{3+} bilden in wäßriger Lösung Komplexe, die durch ein Ligandenfeld zwischen Metallion und dem Sauerstoff des Wassers stabilisiert sind. Al^{3+} bildet aufgrund der hohen Ladungsdichte ebenfalls sehr stabile Komplexe. Lithium bildet solche Komplexe nicht [27,S.201], sondern ist aufgrund elektrostatischer Wechselwirkungen hydratisiert. Messungen mit gezielter Wahl von Substanzen, die mehr oder weniger stabile Komplexe mit Wasser-Molekülen bilden, sind in Vorbereitung.

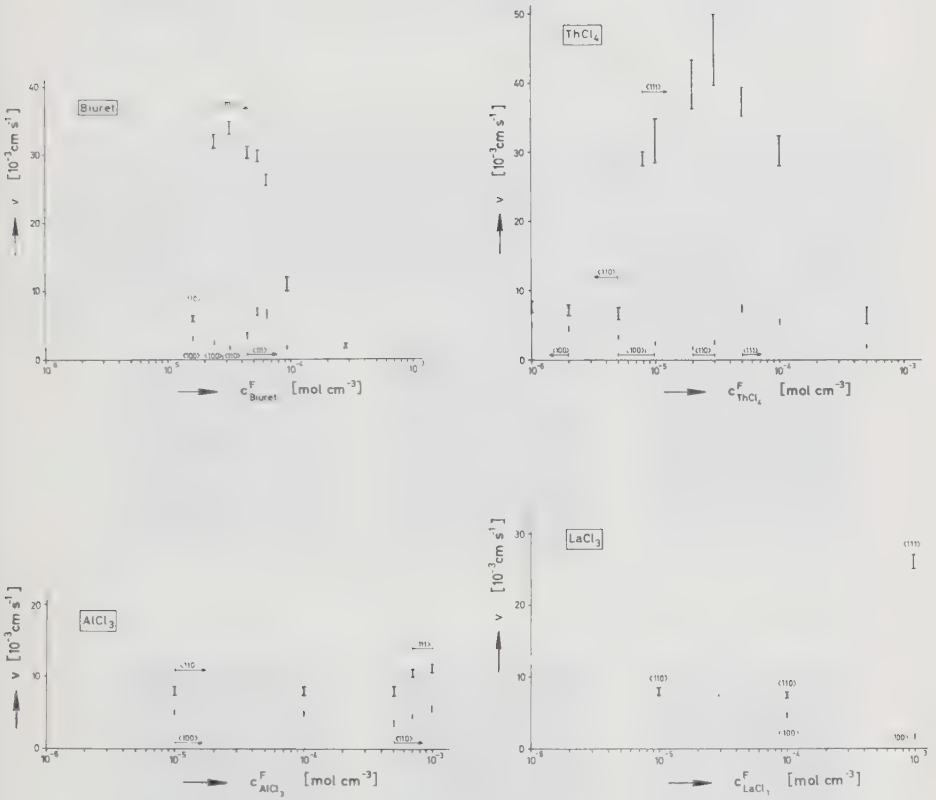


Abb. 31:

Wachstumsgeschwindigkeit v von NH_4Cl-Dendriten in Abhängigkeit von der Konzentration verschiedener Zusätze; 25 °C; die jeweils unteren Meßpunkte gelten für $\Delta c = 4{,}2 \cdot 10^{-4}$ mol cm^{-3}, die oberen für $\Delta c = 8{,}8 \cdot 10^{-4}$ mol cm^{-3}; die Existenzbereiche der verschiedenen Wachstumsformen sind in die Diagramme mit eingezeichnet.

C. Der Einfluß von Biuret auf die Entwicklung von kugelförmigen Ausgangskristallen

Bei kleinen Übersättigungen und NH_4Cl-Kugeln als Ausgangskörper führt die Inhibition des Wachstums in <100>-Richtung bei gleichzeitiger Katalyse in <111>-Richtung zur Bildung von Würfeln mit ebenen Begrenzungsflächen. In Abb.32 ist eine solche Entwicklung bei hoher Biuret-Konzentration ($c^F = 1{,}3 \cdot 10^{-4}$ mol cm^{-3}) dargestellt. Die Dendriten entstehen hier, indem die Würfelecken (=<111>-Richtungen) aus dem Würfel herauswachsen (Abb.33), während sich

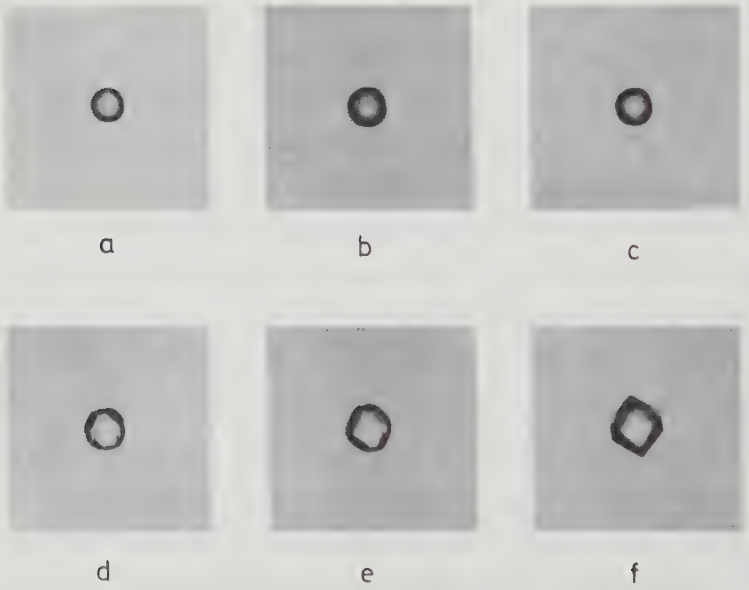


Abb.32:
Entwicklung eines kugelförmigen NH_4Cl-Kristalls in biurethaltiger Lösung; 25°C; $\Delta c = 3 \cdot 10^{-5}$ mol cm^{-3}; $c_{Biuret} = 1{,}3 \cdot 10^{-4}$ mol cm^{-3}; Durchmesser des Ausgangskristalls etwa 40 µm; Zeit zwischen zwei Aufnahmen etwa 30 Sekunden.

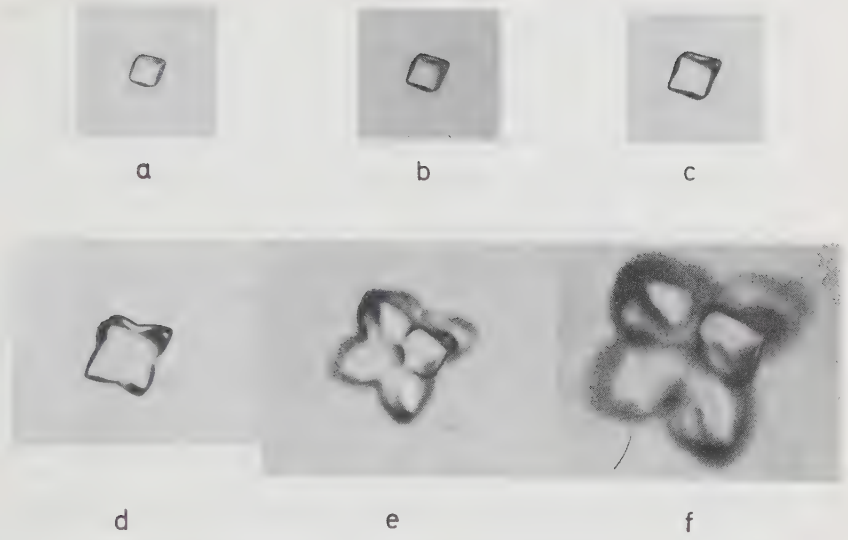


Abb.33:
Entwicklung eines NH_4Cl-Würfels in biurethaltiger Lösung; 25°C; $\Delta c = 8 \cdot 10^{-6}$ mol cm^{-3}; $c_{Biuret} = 6{,}4 \cdot 10^{-5}$ mol cm^{-3}.

auf den Kubusflächen Trichter bilden. Die dreizählige Symmetrie der <111>-Dendritenarme ist durch ebenfalls vorhandenes Wachstum in <110>-Richtung zu erklären.

V. ZUSAMMENFASSUNG

Es wurden stationäre Wachstumsformen von Ammoniumoxalat-Monohydrat-Nadeln und von Ammoniumchlorid-Dendriten untersucht. Die Wachstumsformen sind in wohldefinierten Übersättigungsbereichen stationär.

Die Flußdichte auf der bei niedrigeren Übersättigungen stationären Stirnfläche von Ammoniumoxalat steigt im beobachtbaren Bereich linear mit der Konzentrationsdifferenz an, wobei der Fußpunkt der Geraden oberhalb der Sättigungskonzentration liegt. Für das Wachstum dieser Stirnfläche ist wahrscheinlich ein Transportprozeß geschwindigkeitsbestimmend, obwohl es nicht (im engen Sinn) diffusionsbestimmt sein kann, da glatte Flächen beobachtet werden. Die Flußdichte auf der bei höheren Übersättigungen stationären Stirnfläche ist niedriger als auf der stumpfen, steigt mit dem Quadrat der Konzentrationsdifferenz an und ist wahrscheinlich durch eine Reaktion an der Phasengrenze bestimmt. Da der Übergang von der einen zur anderen Wachstumsform immer an der vorderen Kante der Nadeln einsetzt, wirken Schraubenversetzungen nach unserer Auffassung nicht als Quelle der neuen Gitterebenen. Die kritische Übersättigung des Übergangs ist praktisch temperaturunabhängig.

Die stationären Wachstumsformen von Ammoniumchlorid entstehen durch dendritisches Wachstum mit Dendritenarmen in verschiedenen Gitterrichtungen, nämlich in <100>-, <110>-

und <111>-Richtungen. Die Wachstumsgeschwindigkeit der <100>-Form steigt quadratisch mit der Konzentrationsdifferenz an und nimmt mit zunehmender Viskosität der Lösung ab. Der Krümmungsradius der Dendritenspitzen der <100>-Form steigt linear mit der reziproken Konzentrationsdifferenz an und nimmt mit zunehmender Viskosität der Lösung ab. Daneben gibt es eine periodische instationäre Form, die ebenfalls in <100>-Richtung wächst und deren Wachstumsgeschwindigkeit unabhängig von der Konzentrationsdifferenz ist.

Es wird ein einfaches Modell zur Bildung der Dendritenspitzen vorgeschlagen, das die Messungen qualitativ beschreibt.

Die Entstehung dendritischen Wachstums von Ammoniumchlorid bei niedrigen Übersättigungen wird beschrieben und mit einer Stabilitätstheorie von MULLINS und SEKERKA verglichen. Es stellt sich heraus, daß bereits bei kleinsten Übersättigungen alle vorkommenden Wachstumsformen embryonal vorhanden sein können.

Es wird das Verhalten der Dendriten nach Zugabe von Biuret, Fe^{3+}, Th^{4+}, La^{3+}, Al^{3+} und Li^{+} untersucht. Alle Fremdstoffe außer Li^{+} beeinflussen sowohl Wachstumsgeschwindigkeit als auch stationäre Wachstumsformen in qualitativ völlig analoger Weise. Dabei können die Fremdstoffe die absolute Fällungsgeschwindigkeit dn/dt von NH_4Cl erhöhen.

VI. LITERATUR

[1] B.HONIGMANN, Gleichgewichts- und Wachstumsformen von Kristallen. Steinkopff, Darmstadt 1958.

[2] H.-H. REIMER, Diplomarbeit, Göttingen 1970.

[3] J.C. FISHER, zitiert in: B.Chalmers, Principles of Solidification. Wiley, New York 1964.

[4] M. KAHLWEIT, J.Cryst.Growth 5 (1969) 391-394.

[5] G.HORVAY und J.W.CAHN, Acta Met. 9 (1961) 695.

[6] W.W.MULLINS und R.F. SEKERKA, J.Appl.Phys.34 (1963) 323-329.

[7] H.E.BUCKLEY, Crystal Growth, London 1952.

[8] A. NEUHAUS, Z.Krist. 68 (1928) 48-54.

[9] J. MARTELL, Diplomarbeit, Göttingen 1972.

[10] G.A.JEFFREY und G.S.PARRY, J.Chem.Soc.(London) 1952, 4864-4867.

[11] H.KÜPPERS, J.Cryst.Growth 15 (1972) 89-92.

[12] LANDOLT-BÖRNSTEIN, Zahlenwerte und Funktionen, I.Band, 4.Teil, 6.Aufl., S.425-426. Springer, Berlin 1955.

[13] H.Weber, J.Math. 75 (1873) 75; zitiert in I.N.Sneddon, Mixed Boundary Value Problems in Potential Theory, Amsterdam 1966.

[14] E.BELTRAMI, R.Accad.d.Sci.d.Bologna (1881) 461; zitiert in I.N.Sneddon, Mixed Boundary Value Problems in Potential Theory, Amsterdam 1966.

[15] A.SEEGER, Phil.Mag. Ser.7, Vol.44 (1953) 1-13.

[16] W.K.BURTON, N.CABRERA und F.C.FRANK, Phil.Trans.Roy. Soc. A 243 (1951) 299-358.

[17] A.A.CHERNOV, Usp.Fiz.Nauk 73 (1961) 277-331; engl.Übers. Sov.Phys.Usp. 4 (1961) 116-148.

[18] R.REICH und M.KAHLWEIT, Ber.Bunsenges.physik.Chem. 72 (1968) 66-69; 70-74.

[19] GMELINS Handbuch der anorg. Chemie, 8.Aufl., System Nr. 23 (NH_4). Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1936.

[20] M.KAHLWEIT, J.Cryst.Growth 6 (1970) 125-129; 7 (1970) 74-78.

[21] G.P. IVANTSOV, in: Growth of Crystals. Consultants Bureau, New York 1958.

[22] A.W.NIENOW et al., J.Appl.Chem. 18 (1968) 154.

[23] H.H. HOHMANN, private Mitteilung.

[24] S.K.CHAN, private Mitteilung (Veröffentlichung steht in Kürze bevor).

[25] J.W. CAHN, in: Crystal Growth (H.S.Peiser Hrsg.), Suppl.J.Phys.Chem.Sol., Oxford 1967, S.681-690.

[26] E.G.FINER, F.FRANKS und M.J.TAIT, J.Am.Chem.Soc. 94 (1972), 4424-4429.

[27] F.A.COTTON und G.W.WILKINSON, Advanced Inorganic Chemistry, 3.Aufl., New York 1972.

LEBENSLAUF

Am 26. 12. 1944 wurde ich als Sohn des kaufmännischen Angestellten Wilhelm Reimer und seiner Ehefrau Marie, geb. Franke, in Barkhausen bei Minden (Westf.) geboren.

Von 1951 bis 1955 besuchte ich in Minden die Volksschule, anschließend das Staatliche altsprachliche Gymnasium, ebenfalls in Minden, wo ich im Februar 1964 die Reifeprüfung ablegte.

Von 1964 bis 1966 absolvierte ich als Zeitsoldat auf 2 Jahre den Wehrdienst.

Im Sommersemester 1966 begann ich an der Freien Universität in Berlin das Studium der Physik. Ich bestand dort im Juli 1968 die Diplom-Vorprüfung. Ab Wintersemester 1968/69 setzte ich mein Studium an der Georg-August-Universität in Göttingen fort, wo ich im Februar 1971 die Diplomprüfung für Physik ablegte. Die Diplomarbeit "Untersuchungen zur Wachstumskinetik von Kristallen in Lösungen am System H_2O-$(NH_4)_2C_2O_4$" fertigte ich von 1969 bis 1971 am Max-Planck-Institut für physikalische Chemie in Göttingen unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. M. Kahlweit an, der auch die vorliegende Arbeit anregte.